

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXIII.

I. Ueber die Reibungsconstante von Gasen und Dämpfen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur; von Otto Schumann.

(Hierzu Taf. VI Fig. 1–2.)

I. Einleitung.

Im Jahre 1881 sind von Lothar Meyer und mir¹⁾ Beobachtungen über die Transpiration der Dämpfe einer grossen Reihe verschiedener Ester veröffentlicht worden. Da es nach der von uns angewendeten Methode nicht möglich war, die Abhängigkeit der Transpirationsgeschwindigkeit von der Temperatur zu untersuchen, so unternahm ich es, diese Lücke mittelst einer anderen Beobachtungsmethode auszufüllen. Ich habe dazu die am besten theoretisch entwickelte Methode von Maxwell gewählt und nach derselben Luft, Kohlensäure und eine Reihe von Dämpfen der Beobachtung unterzogen. Im Laufe der Untersuchung haben sich aber so vielfache Schwierigkeiten eingestellt und Differenzen mit anderen Beobachtungen ergeben, dass zunächst eine grössere Reihe von Untersuchungen mit Luft angestellt werden musste, um einigermaßen sichere Resultate zu erlangen. Dies sowohl, wie grosse Schwierigkeiten, welche ich bei Herstellung eines auch bei 100° vollkommen luftdichtschiessenden Apparates zu überwinden hatte, haben die Publikation der Arbeit, länger als ich gewünscht, verzögert. Im Allgemeinen folgt aus meiner Arbeit, dass man doch noch weiter von der Bestimmung des wahren Werthes des Reibungscoefficienten entfernt ist, als man bisher geglaubt hat. Besonders ist dies bei der Transpiration der Fall, wo die Abweichungen der Rechnung von der Beobachtung zu ganz bedeutenden Grössen anwachsen können.

1) L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. 13. p. 1. 1881.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXIII.

Durch diese Thatsache hat sich der eigentliche Zweck meiner Arbeit gänzlich verschoben. Während ich ursprünglich darauf ausging, die Resultate der Transpirationsbeobachtungen zu vervollständigen, bin ich jetzt in eine Polemik gegen dieselben gedrängt worden. Ich hoffe, dass ich im Folgenden die Berechtigung derselben nachweisen werde.

Ich habe meine Arbeit in acht Abschnitte getheilt. Der erste umfasst die Einleitung, in der ich den Gang der Untersuchung und die erhaltenen Resultate kurz beschreiben will.

Im zweiten sind die angewendeten Apparate beschrieben, und ist die Art der Rechnung dargelegt. Es ist zu diesem Abschnitte hier nichts besonderes zu bemerken. Im dritten Abschnitte sind die Beobachtungen mit Luft bei verschiedenen Temperaturen enthalten. Die erste Abweichung von den Resultaten anderer Beobachter, welche hier zu Tage tritt, ist die, dass sich aus meinen Zahlen nicht die Unabhängigkeit von den Dimensionen des Apparates ergibt, wie sie andere Beobachter gefunden haben. Ferner folgt aus ihnen, dass diese Differenz zwischen Theorie und Beobachtung mit der Temperatur zunimmt. Es zeigt sich ferner, dass die Annahme, die Nebentheile des Apparates üben diesen Einfluss aus, zur Erklärung der Differenzen nicht genügt, sondern dass der Fehler in der mathematischen Behandlung des Problems zu suchen ist. Da aber eine strenge mathematische Entwicklung mit den jetzigen Hilfsmitteln wohl nicht durchführbar sein wird, so habe ich mich mit Aufstellung einer empirischen Formel begnügt, die so gewählt wurde, dass dadurch meine Beobachtungen zu bestmöglicher Uebereinstimmung gebracht wurden. Es hat sich ergeben, dass für den Reibungscoefficienten folgende Formel zu setzen wäre:

$$\eta = c \frac{\lambda}{\tau} (1 - y c \lambda D),$$

wo c nach der Maxwell'schen Formel $\eta = c \lambda / \tau$ aus den Dimensionen des Apparates zu berechnen ist, λ das logarithmische Decrement bedeutet, τ die Schwingungszeit und D den Abstand der reibenden Flächen voneinander angibt, und y eine Zahl ist, die ich für meinen Apparat gleich 134 gefunden habe. Man sieht, dass das Correctionsglied von der

Ordnung der λ^2 ist, und solche Glieder sind in der That bei Aufstellung der Gleichung für die Reibung vernachlässigt worden. Ein Hauptvorwurf, den man dieser Gleichung machen könnte, ist der, dass dieselbe innerhalb der Klammer nicht homogen ist. Derselbe hat aber nur eine theilweise Berechtigung, da daraus nur folgen kann, dass meine Formel nicht auf andere Apparate direct übertragbar ist, sondern dass vielmehr in y noch unbekannte Dimensionen enthalten sind, welche also bei Benutzung eines anderen Apparates ein anderes y erzeugen können. Da ich nur mit einem Apparate gearbeitet habe, so geben meine Zahlen hierüber keinen Aufschluss.

Mittelst dieser Formel habe ich die nach der Maxwell'schen Formel berechneten Reibungsconstanten umgerechnet. Diese auf solche Weise erhaltenen Werthe erscheinen sämmtlich kleiner als die bisher mittelst schwingender Scheiben erhaltenen Resultate.

Im vierten Abschnitt berechne ich zunächst durch curvische Interpolation die wahrscheinlichsten Werthe des Reibungscoefficienten bei verschiedenen Temperaturen und suche mittelst der Grossmann'schen Formel nachzuweisen, dass diese Werthe, ihrer absoluten Grösse nach, sich dem wahren Werthe mehr nähern müssen, als die nach der Maxwell'schen oder Grossmann'schen Formel berechneten.

Es folgt dann eine Zusammenstellung der durch Transpiration gefundenen Reibungscoefficienten, woraus sich ergibt, dass hier die Differenzen zwischen den Resultaten verschiedener Beobachter bedeutend grösser sind, als bei den aus Schwingungsbeobachtungen gefolgerten Zahlen. Der Grund für diese schlechtere Uebereinstimmung ist zum Theil in der mangelhaft entwickelten Theorie der Transpiration zu suchen; zum grösseren Theil aber wohl darin, dass die Bedingungen, welche für die Gültigkeit der Theorie erfüllt sein müssen, in der Praxis sehr schwer vollständig erfüllt werden können. Ich meine vollkommen cylindrische Röhren, ein absolut kreisförmiger Querschnitt, sehr kleine Druckdifferenzen bei dem Drucke von einer Atmosphäre in der Röhre. v. Obermayer hat auf diese Bedingungen besonders Rücksicht genommen, und deshalb fallen seine Reibungscoefficienten

ficienten auch kleiner aus als alle früheren. Eine Vergleichung mit meinen Beobachtungen gibt bei gewöhnlicher Temperatur eine vollkommene Uebereinstimmung. Geht man jedoch zu höheren Temperaturen über, so findet diese Uebereinstimmung nicht mehr statt. Die Transpirationsmethode liefert dann bedeutend zu kleine Zahlen. Ich habe die Ursache für diesen erst bei höherer Temperatur auftretenden Unterschied in einem Umstande gesucht, der wohl bis jetzt noch nicht bei der Transpiration in Betracht gezogen worden ist, nämlich in der Oberflächenverdichtung, der Adsorption, der Gase. Es ist durch Versuche von Magnus, Chappuis, Kayser u. A. nachgewiesen worden, dass diese Verdichtung sich keineswegs in molekularen Dimensionen bewegt, sondern gar nicht unbedeutende endliche Werthe annehmen kann. Kayser berechnet aus seinen Beobachtungen und denjenigen von Chappuis die Höhe und die Dichte der auf Glas adsorbirten Luft. Setzt man diese Zahlen in die Poiseuille'sche Formel ein, so folgt in der That ein Werth, der dem von mir bei 100° gefundenen sehr nahe kommt.

Der fünfte Abschnitt enthält die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten der Luft von der Temperatur. Um mich möglichst der Gastheorie anzuschliessen, habe ich eine andere Form der Temperaturfunction gewählt, als sie bisher üblich war. Zunächst verlangt die Theorie, dass der Reibungscoefficient der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional sei. Ein weiterer Einfluss der Temperatur liegt in der Verkleinerung der Wirkungssphäre mit wachsender Molekulargeschwindigkeit. Da der Reibungscoefficient dem Quadrate der Wirkungssphäre umgekehrt proportional ist, so folgt als Temperaturfunction: $\eta = \eta_0 \sqrt{1 + \alpha t(1 + \gamma t)^2}$, wo α den Ausdehnungscoefficienten des Gases und γ den Verkleinerungscoefficienten der Wirkungssphäre darstellt. Für Luft wird, sobald der Ausdehnungscoefficient: $\alpha = 0,003665$ gesetzt wird: $\gamma = 0,000802$.

Im sechsten Abschnitte füge ich zu den Luftbeobachtungen noch solche mit Kohlensäure hinzu. Es zeigen sich hier dieselben Verhältnisse wie bei Luft. Für:

$\alpha = 0,003701$ folgt $\gamma = 0,000889$.

Der siebente Abschnitt handelt über die Bestimmung des Reibungscoefficienten von Dämpfen. Es ergibt sich aus diesen Beobachtungen, dass die Temperaturfunction für alle untersuchten Dämpfe nahezu dieselbe ist, dagegen stark von derjenigen für Gase abweicht. Für Benzol folgt $\gamma = 0,00185$. Für die übrigen Dämpfe $\gamma = 0,00164$. Es würde dies etwa der 1,3ten Potenz der absoluten Temperatur entsprechen, also einer weit höheren Potenz, als sie aus den Puluj'schen Beobachtungen folgt. Beim Ameisensäuremethylester ist noch der Einfluss des Druckes auf den Reibungscoefficienten untersucht worden. Es ergibt sich das auch von Puluj gefundene Resultat, dass auch bei Dämpfen ein Einfluss des Druckes nicht nachzuweisen ist. Nur beim Drucke der Sättigung tritt ein geringes Zunehmen des Reibungscoefficienten ein.

Ein Vergleich der hier angegebenen Zahlen mit den nach der Transpirationsmethode von Lothar Meyer und mir gefundenen Werthen zeigt, dass letztere hier in der entgegengesetzten Richtung abweichen wie bei den Beobachtungen mit erhitzter Luft. Ich habe als Grund für diese Differenz die bei den Dämpfen stärker als bei den Gasen auftretende Adsorption angegeben. Schliesslich sind noch die für die Gastheorie wichtigen Constanten, Molekulargeschwindigkeit, Weglänge, Querschnitt und Volum der Wirkungssphäre berechnet. Bei der letzteren zeigt sich eine um so grössere Differenz mit den von Kopp theoretisch berechneten Werthen, je grösser das Molekulargewicht ist. Es wird also wohl die Cohäsion mit dem Molekulargewichte wachsen.

II. Beschreibung des Apparates und der Beobachtungsmethode.

Zur Bestimmung der Reibung diente ein in seinen wesentlichen Theilen mit den von Kundt und Warburg¹⁾ sowie von Puluj²⁾ benutzten Reibungsapparate übereinstimmender Apparat. Auf einem mit Stellschrauben versehenen Fussgestell aus Messing ruhte eine Glasscheibe von 4 mm Dicke, darüber durch vier in das Fussgestell eingesenkte

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 360. 1875.

2) Puluj, Carl's Repert. 13. p. 293. 1877.

Schrauben gehalten, eine zweite von gleicher Dicke, die in der Mitte durchbohrt und dann in zwei gleiche Theile zerschnitten war. Die Theile wurden während der Beobachtung durch einen um den Rand der Platte gelegten, breit geschlagenen Kupferdraht fest aneinander gepresst. Zwischen diesen beiden festen Glasscheiben befand sich die schwingende Glasscheibe von 0,897 mm Dicke und 5,420 cm Radius. Das Gewicht derselben betrug 21,190 g. Die schwingende Scheibe (Fig. 1) war in der Mitte durchbohrt und auf jeder Seite der Bohrung ein kleines, ebenfalls in der Mitte durchbohrtes, Messingplättchen *a* aufgelegt. Durch alle drei Bohrungen wurde ein in das untere Plättchen versenktes Schraubchen *b* von unten hindurchgesteckt und dann eine Messingaxe *c* von oben aufgeschraubt. Diese Axe bestand aus drei Theilen. Der untere, ein einfacher Draht 0,24 cm dick und 8,90 cm lang, war in die Aluminiumfassung *d* eines Metallspiegels *e* eingeschraubt. Dieser zweite Theil bestand aus einem ringförmig gebogenen, in seinem Querschnitte quadratischen Aluminiumdrahte *d*, durch den von aussen radial vier kleine Schraubchen *f* durchgebohrt waren, die zur Einstellung und zur Befestigung des in diesem Ringe befindlichen Metallspiegels *e* dienten. Der Metallspiegel¹⁾ ist für Versuche bei hoher Temperatur absolut erforderlich, da von allen belegten Spiegeln infolge ungleicher Ausdehnung von Glas und Belegung die letztere sehr bald abspringt. Der äussere Durchmesser der Fassung betrug 3 cm, der des Spiegels 2 cm, das Gewicht des letzteren 7,9895 g. Der dritte Theil der Axe diente zur Befestigung des Drahtes, an dem die Scheibe aufgehängt war. Er bestand aus einem kleinen, parallelepipedischen Klotz *g* von 0,330 cm Dicke und 0,935 cm Länge, an dessen Fussende ein Schraubchen *h* angebracht war, vermittelst dessen er in den oberen Theil der Aluminiumfassung eingeschraubt war. An seinem oberen Ende befand sich ein Einschnitt, in welchem auf einer Axe ein Röllchen *i* von 0,391 cm Durchmesser frei beweglich war. Um dieses und um ein zweites, von 0,462 cm Durchmesser, am oberen Theile des Apparates angebrachtes Röllchen, wurde ein Silberdraht *k*

1) Hergestellt von Becker in Göttingen.

von 0,0052 cm Dicke geschlungen und dann die freien Enden zusammengeschmolzen. Das zweite obere Röllchen war ebenfalls um eine Axe frei beweglich, sodass sich also die Spannungen der beiden Drähte vollkommen ausgleichen konnten.

Die Axe des zweiten Röllchens war am Kopfe des Apparates befestigt, der durch zwei Schrauben sowohl in senkrechter Richtung verschoben, als auch um seine eigene Verticalaxe gedreht werden konnte. Diese letztere Drehung ist zur Einstellung des Spiegels stets dringend zu wünschen. Der Kopf des Apparates war dann durch einen Messingbügel wieder mit dem Fussgestell desselben fest verbunden. Es konnte also bei Erhöhung der Temperatur keine Verschiebung der schwingenden Scheibe gegen die festen eintreten. Dieser Reibungsapparat stand auf einer Messingscheibe von etwa doppelt so grossem Durchmesser, welche von drei durch Schrauben verstellbaren Füßen getragen wurde. Auf den Rand dieser Scheibe war ein 3 cm breiter Messingring gelöthet. Ein ebensolcher, der auf dem ersteren gut abgeschliffen war, bildete den Rand der über den ganzen Apparat gestürzten Kupferglocke. Senkrecht auf die Mitte der Glocke wurde ein cylindrisches Kupferrohr aufgesetzt, welches zur Aufnahme der Aufhängevorrichtung diente. An der Stelle, wo sich der Spiegel befand, war ein kreisförmiges Loch ausgeschnitten. An dieser Stelle lag um das Kupferrohr ein luftdicht angelötheter breiter und dicker Messingring *A* (Fig. 2). Aus demselben wurde central mit dem Loche *a* in der Kupferrohre *b* ein dieses um 3 cm im Durchmesser übertreffendes cylindrisches Stück herausgedreht, sodass also die Mitte des Bodens gebildet wurde von dem Loche *a* in der Kupferrohre, während der übrige Theil desselben einen Ring mit ebener Oberfläche von 1,5 cm Breite darstellte. Auf diesem lag ein Ring *c* aus Patentgummi von derselben Grösse, auf demselben eine ganze Oeffnung deckende planparallele Glasplatte *d*, dann kam wieder ein Gummiring *e* und endlich ein Stahlring *e*¹⁾. Um den Stahlring fest auf seine Unterlagen an-

1) Es ist hier Stahl das einzige brauchbare Metall, da alle anderen sich beim Drucke durchbiegen, also ungleichmässig auf die Glasplatte drücken und diese infolge dessen zersprengen.

zudrücken, war in die Wandung des Hohlcylinders ein Schraubengewinde *f* geschnitten, in welches ein dicker Messingring *g* eingeschraubt werden konnte. Durch diesen hindurch gingen dann noch drei Druckschrauben *h*, mit welchen man den Stahlring beliebig fest an seine Unterlagen anpressen konnte. Es wurde hierdurch ein, auch bei hoher Temperatur, vollkommen luftdichter Verschluss hergestellt. Dieselbe Dichtungsart habe ich auch angewandt an der Vereinigungsstelle des Randes der Kupferglocke mit der den Reibungsapparat tragenden Messingscheibe. Die hier befindlichen auf einander abgeschliffenen Messingringe waren an sechzehn Stellen von Schrauben durchbohrt. Zwischen beide Ringe wurde wiederum eine Gummiplatte gebracht und die Schrauben fest angezogen. Es erwies sich hierbei nur der Patentgummi (entvulkanisirter vulkanisirter Gummi) als brauchbar. Alle anderen Gummisorten, die ich anwendete, hielten nicht luftdicht. Derselbe bringt jedoch auch einen Uebelstand mit sich, und zwar lässt sich der Apparat, wenn er längere Zeit fest verschraubt war, sehr schwer wieder auseinander nehmen. Es ist mir dies nur durch Hineintreiben von Stahlkeilen zwischen Gummi, und Metall geglückt. Der auf die Kupferglocke aufgesetzte Cylinders war oben durch eine gut passende Kupferplatte verschlossen, die vor dem Zusammensetzen des Apparates heruntergenommen wurde und erst, nachdem die Glocke über den Reibungsapparat gestülpt war, wurde das Rohr mittelst der Platte verschlossen und dieselbe verlöthet. Es geschah dies nachherige Verlöthen deshalb, weil es kaum möglich ist, die Glocke über den Apparat zu stülpen, ohne denselben zu berühren, sobald man den Kopf des Reibungsapparates nicht sehen kann. Um diese luftdichte Umhüllung des Reibungsapparates war jetzt noch ein zweiter Mantel gelegt worden, sowohl um Glocke und Cylinders, als auch um den Boden derselben. Zwischen beide wurde dann zur Erhitzung auf 100° Wasserdampf geleitet. Ausserdem war der ganze Apparat zur Erlangung einer constanten Temperatur vollständig in Watte verpackt. Die Erhitzung des Apparates geschah mit den Dämpfen von Methylalkohol und Wasser. In die Kupferglocke waren noch zwei Röhren eingelöthet, eine diente zur

Aufnahme des Thermometers, die zweite führte in ein Manometer. Durch den Boden des Apparates ging eine dritte Röhre, welche zur Luftpumpe führte. Ich benutzte eine Quecksilberluftpumpe von Geissler in Bonn. Zwischen Pumpe und Reibungsapparat war die Verbindung nur durch Glasröhren und Schiffe hergestellt. Zur Vermeidung der Uebertragung von Erschütterungen, welche bei Benutzung der Luftpumpe unvermeidlich sind, auf den Reibungsapparat war eine Kundt'sche Glasfeder in diese Verbindung eingeschaltet, deren eine Seite direct zur Pumpe, und deren andere Seite durch zwei Glasbähne zum Reibungsapparat führte. Zwischen diesen beiden Hähnen war rechtwinklig nach unten ein zweites, ebenfalls mit einem Hahn verschliessbares Rohr angelöthet, welches unten mit einem Schiffe endete, an welchen ein kleines Kölbchen angesetzt werden konnte. An beiden Seiten der Glasfeder waren zum Auseinandernehmen des Apparates Glasschiffe angebracht, die durch elastische Gummibänder aneinander gedrückt wurden.

Ehe der Reibungsapparat die oben beschriebene Form erhalten hatte, musste er einige Veränderungen durchmachen. Es ist deshalb das Gewicht des schwingenden Theiles desselben nicht für sämtliche Beobachtungen das gleiche geblieben.

Für die erste Reihe von Versuchen betrug dasselbe 40,028 g, die Schwingungszeit $T = 5,767$ Sec. bei gewöhnlichem Luftdruck und einer Temperatur von 20° C. Aus diesen Daten und den früher angegebenen Dimensionen des Apparates folgt für das Trägheitsmoment desselben nach der Formel:

$$M = \frac{Gg}{\pi^2} \frac{o u}{4l} T^2 = 303,79 \text{ g cm}^2,$$

wo M das Trägheitsmoment bedeutet, $G = 40,028$ g das Gewicht des schwingenden Theiles, $o = 0,462 + 0,0026$ die Entfernung der Silberfäden am oberen Ende, $u = 0,3936$ diejenige am unteren Ende, $l = 19,916$ die Länge der Fäden, $g = 981,129$ die Beschleunigung durch die Schwere.

Da bei dieser Art der Bestimmung des Trägheitsmomentes sehr viele Grössen zu messen sind, so könnte man leicht die erlangte Zahl für eine ungenaue halten. Ich habe

deshalb ausserdem das Trägheitsmoment nach der Gauss'schen Methode durch Aufsetzen von Gewichten auf die Scheibe in zwei verschiedenen Entfernungen r_1 und r_2 bestimmt, vermittelt der Formel:

$$M = \frac{G}{G + 2m} \cdot \frac{T^2}{T_1^2 - T_2^2} \cdot 2m(r_1^2 - r_2^2) = 303,35,$$

m ist das aufgesetzte Gewicht = 10 g,

$$r_1 = 4,860 \text{ cm}, \quad T_1 = 7,5522$$

$$r_2 = 2,310 \text{ cm}, \quad T_2 = 5,5047, \quad T = 5,767.$$

Die nach beiden Methoden bestimmten Trägheitsmomente sind demnach:

$$\text{I. } M = 303,79, \quad \text{II. } M = 303,35, \quad \text{Mittel } 303,57.$$

Da die Resultate beider Methoden sich nur um 0,14 Proc. unterscheiden, so habe ich für die spätere Bestimmung des Trägheitsmomentes nur die erstere benutzt. Die Entfernung der festen Scheiben wurde mit kleinen Messingkeilen, die in ihrer Mitte eine herumgehende Marke trugen, eingestellt. Die Dicke dieser Keile wurde mikroskopisch gemessen. Die schwingende Platte wurde dann möglichst genau in die Mitte zwischen die beiden festen gebracht und die Stellschrauben am Fussgestell des Reibungsapparates so gestellt, dass die Platte vollkommen parallel mit den festen sich bewegte.

Die Berechnung des Reibungscoefficienten η geschah nach der Maxwell'schen Formel:

$$\eta = \frac{2MD\lambda}{Nm\tau\pi(R+a)^2},$$

$$\text{wo:} \quad \alpha = \frac{2b}{\pi} \log_{10} \left(\log_B 2 + \log_B \sin \frac{\pi D}{2b} \right).$$

Hierin bedeutet:

η = Reibungsconstante,

M = Trägheitsmoment,

R = Halbmesser der schwingenden Scheibe,

D = Abstand der inneren Flächen der festen und der beweglichen Scheibe,

λ = logarithmisches Decrement in Brigge,

N = Anzahl der schwingenden Scheiben,

m = 0,43492,

τ = Schwingungszeit.

Die Bestimmung von λ und τ geschah mittelst Fernrohr und Scala. Die Scala war 314,7 cm vom Spiegel entfernt. Bei dieser grossen Entfernung sind die beobachteten Winkel sehr klein. Es ist deshalb eine Reduction der Schwingungszeit auf unendlich kleine Amplituden nicht mehr nothwendig. Das Thermometer wurde durch Vergleichung mit einem calibrirten Normalthermometer corrigirt.

Um die Art und Weise von Beobachtung und Rechnung zu zeigen, führe ich eine Beobachtung hier vollständig an. Bei den übrigen werde ich, um nicht ein zu grosses und, wie mir scheint, unnöthiges Zahlenmaterial hier anzuführen, nur die erhaltenen Resultate angeben.

Serie I. Nr. 8.

$$2b = 0,6456; D = 0,2779; G = 39,854; \text{Aufh. Fad.} = 20,18.$$

S_1	S_2	$2A_1$	$2A_2$	$2A$	$\log 2A$	$n\lambda$
19,55	80,45	19896"	19896"	39792"	4,5938	0,8635
20,7	79,3	19149	19149	38298	4,5831	0,8638
21,8	78,2	18434	18434	36868	4,5666	0,8639
22,9	77,2	17719	17784	35503	4,5502	0,8649
24,0	76,2	17003	17133	34136	4,5333	0,8657
25,0	75,2	16352	16484	32834	4,5163	0,8647
25,95	74,25	15732	15862	31594	4,4995	0,8652
26,9	73,4	15113	15309	30422	4,4832	0,8663
27,8	72,5	14526	14722	29248	4,4661	0,8682
28,7	71,7	13940	14200	28140	4,4493	0,8642
						0,86505
46,3	54,62	2423	3026	5449	3,7363	—
46,45	54,45	2325	2915	5240	3,7193	—
46,6	54,3	2227	2817	5044	3,7027	—
46,75	54,15	2128	2718	4846	3,6853	—
46,9	54,0	2030	2621	4651	3,6676	—
47,03	53,87	1947	2536	4483	3,6516	—
47,15	53,73	1867	2441	4308	3,6348	—
47,3	53,62	1769	2370	4139	3,6169	—
47,45	53,5	1670	2292	3962	3,5979	—
47,53	53,4	1620	2227	3847	3,5851	—

S_1 und S_2 sind die direct beobachteten Umkehrungspunkte auf der Scala, A_1 und A_2 die daraus berechneten Winkel in Secunden. A ist die gesammte Amplitude gleich $A_1 + A_2$, $n\lambda$ ist ein Vielfaches des logarithmischen Decrementes. Ich erhalte dasselbe, wenn ich die aufeinander be-

züglichen Logarithmen der zweiten Reihe von denen der ersten subtrahire.

Zur Bestimmung von n , der Anzahl der zwischen den beiden Amplituden liegenden Schwingungen, und zur Bestimmung der Schwingungszeit wurden kurz vor dem ersten und dem zweiten Satze Durchgangsbeobachtungen gemacht.

Vor Satz I	Vor Satz II	Differenz
12 ^h 21' 9,8"	12 ^h 31' 5,2"	595,4"
21,1	17,0	595,9
32,5	28,2	595,7
44,0	39,4	595,4
55,4	51,1	595,7
Differenz: 45,6" : 8 = 5,70	45,9" : 8 = 5,74	595,62
	Corr. der Uhr	+ 0,26
		595,88

also ungefähre Schwingungszeit = 5,72.

Nun ist $595,88 : 5,72 = 104,17$. Da nur Doppelschwingungen beobachtet wurden, so muss die Anzahl der einfachen Schwingungen eine gerade sein, mithin ist 104 die Anzahl der zwischen beiden Amplituden liegenden Schwingungen. Die Schwingungszeit folgt jetzt aus:

$$595,88 : 104 = 5,730.$$

Aus diesen Zahlen folgt jetzt:

$$\lambda = 0,86505 : 104 = 0,008318, \quad \frac{\lambda}{\tau} = 0,0014517$$

$$\text{und} \quad v = c \frac{\lambda}{\tau} = 0,0001866 \text{ bei } 15,7^\circ \text{ C.,}$$

da $c = 0,12854$ für diese Zusammenstellung des Apparates aus der Maxwell'schen Formel sich ergibt.

III. Beobachtungen mit Luft.

Die zu diesen Versuchen benutzte Luft wurde, bevor sie in den Apparat geleitet wurde, von Wasser und Kohlensäure sorgfältig befreit. Die Beobachtungen bei höherer Temperatur wurden erst begonnen, nachdem der Dampf drei bis vier Stunden durch den doppelten Mantel gestrichen war.

Die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Zahlen sind nach der Temperatur geordnet und geben in der ersten Columnne die Reihenfolge der Beobachtungen an. Die zweite Columnne enthält die Temperatur, die dritte die Schwingungs-

zeit, die vierte das logarithmische Decrement, multiplicirt mit 10^6 , die fünfte den nach der Maxwell'schen Formel daraus berechneten Reibungscoefficienten. In die beiden letzten Columnen sind die Mittelwerthe der bei nahezu gleichen Temperaturen erhaltenen Resultate eingetragen worden.

Die Constanten c sind nach der Maxwell'schen Formel:

$$c = \frac{2MD}{Nm\pi(R+a)^4}$$

berechnet. Die Dimensionen in derselben sind für gewöhnliche Temperatur gemessen und daraus durch Einsetzung der Ausdehnungscoefficienten auch für 100° berechnet.

Das Gewicht des Apparates ist nur einmal, und zwar nach der ersten Serie etwas verändert worden. In Serie II und Serie IV ist dieselbe Zusammenstellung des Apparates getroffen worden. In Serie IV und V wurde die Schwingungszeit geändert, indem die Fäden der bifilaren Aufhängung einander genähert wurden. Die Länge der Aufhängefäden ist bei allen Serien möglichst gleich gemacht. Dieselbe betrug:

Serie I	II	III	IV	V	VI
20,18	20,5	19,98	19,98	20,07	20,07 cm

Serie I. Gew. = 39,854; $2b = 0,6456$; $D = 0,2779$.

Nr.	t	τ	$10^6 \cdot \lambda$	$10^7 \cdot \eta$	Mittel	
					$10^7 \cdot \eta$	t
7	15,0	5,728	8350	1874	—	—
6	15,5	5,731	8357	1874	—	—
8	15,7	5,730	8318	1866	1871	15,4
5	17,8	5,737	8514	1908	—	—
1	17,8	5,736	8406	1888	—	—
2	18,2	5,735	8496	1903	—	—
3	19,1	5,741	8532	1910	1902	18,2
4	79,2	5,734	9655	2182	2182	79,2
9	98,3	5,744	10250	2308	2308	98,3
10	99,4	5,746	10620	2391	—	—
11	99,85	5,748	10760	2420	2405	99,7

$M_{20} = 303,01$; $c = 0,12854$; $c_{100} = 0,12837$; $\alpha = 0,13689$;

$M_{100} = 303,67$.

Serie II. Gew. = 37,942; $2b = 0,6482$; $D = 0,2792$.

Nr.	t	τ	$10^6 \cdot \lambda$	$10^7 \cdot \eta$	Mittel	
					$10^7 \cdot \eta$	t
15	21,9	5,863	8441	1863	—	—
22	22,5	5,862	8411	1857	—	—
1	23,6	5,860	8522	1882	—	—

Nr.	t	τ	$10^6 \cdot \lambda$	$10^7 \cdot \eta$	Mittel	
					$10^7 \cdot \eta$	t
2	23,6	5,859	8507	1879	—	—
3	24,1	5,860	8581	1884	1878	23,2
4	26,4	5,861	8584	1895	—	—
5	26,6	5,861	8599	1898	—	—
6	28,3	5,861	8621	1903	1899	27,1
17	63,6	5,867	9581	2107	—	—
19	63,9	5,867	9514	2103	—	—
20	64,9	5,869	9737	2152	—	—
21	64,9	5,868	9746	2155	2129	64,3
7	97,5	5,875	10440	2312	—	—
23	97,9	5,873	10480	2322	—	—
24	98,0	5,871	10610	2350	—	—
25	98,5	5,871	10650	2359	—	—
26	98,7	5,874	10630	2354	—	—
8	99,0	5,877	10680	2368	2344	98,2
9	99,9	5,876	10870	2410	—	—
10	99,9	5,872	10940	2424	—	—
11	99,9	5,873	11000	2435	—	—
12	100,0	5,878	10880	2407	—	—
13	100,0	5,876	10900	2412	—	—
14	100,0	5,878	10900	2414	2417	100

$M_{20} = 301,76$; $c_{20} = 0,12941$; $\alpha = 0,13809$; $M_{100} = 303,66$; $c_{100} = 0,12978$.

Serie III. $2b = 1,0208$; $D = 0,4655$.

Nr.	t	τ	$10^6 \cdot \lambda$	$10^7 \cdot \eta$	Mittel	
					$10^7 \cdot \eta$	t
4	0,4	5,868	5220	1806	—	—
5	0,4	5,867	5191	1796	—	—
6	0,4	5,868	5198	1798	1800	0,4
1	1,7	5,865	5239	1813	—	—
2	1,7	5,866	5232	1811	—	—
3	1,7	5,864	5231	1811	1812	1,7
7	14,0	5,869	5428	1879	—	—
8	14,6	5,870	5436	1882	—	—
9	15,3	5,869	5444	1885	1882	14,6
10	62,6	5,869	6467	2242	—	—
11	62,3	5,872	6474	2245	—	—
12	63,4	5,873	6498	2253	2247	62,8
13	94	5,866	7184	2500	2500	94,0
14	100	5,866	7246	2534	—	—
15	100	5,865	7277	2534	2534	100

$M_{20} = 301,76$; $c_{20} = 0,20322$; $\alpha = 0,22230$; $M_{100} = 303,66$; $c_{100} = 0,20419$.

Serie IV. $2b = 0,6482$; $D = 0,2792$.

Nr.	t	τ	$10^6 \cdot \lambda$	$10^7 \cdot \eta$	Mittel	
					$10^7 \cdot \eta$	t
2	-2,7	5,858	7861	1734	—	—
3	-2,0	5,860	7870	1736	—	—
4	-1,0	5,859	7874	1737	1736	-1,9

Nr.	t	r	$10^5 \cdot \lambda$	$10^7 \cdot \eta$	Mittel	
					$10^7 \cdot \eta$	t
5	16,1	5,860	8322	1838	—	—
6	16,3	5,861	8336	1841	—	—
1	18,3	5,862	8336	1840	1840	16,9
7	62,9	5,867	9653	2135	—	—
8	62,8	5,867	9662	2137	2136	62,8
9	99,9	5,872	10870	2108	—	—
10	100	5,871	10960	2429	2419	100

$M_{20} = 301,76$; $c_{20} = 0,12941$; $\alpha = 0,13809$; $M_{100} = 303,66$; $c_{100} = 0,12973$.

In der folgenden Serie wurden die Röllchen, um die der Aufhängefaden geschlungen war, herausgenommen und durch zwei andere ersetzt von den Durchmessern $\sigma = 2,84$, $u = 2,90$ mm.

Serie V. $2b = 0,6482$; $D = 0,2792$.

Nr.	t	r	$10^5 \cdot \lambda$	$10^7 \cdot \eta$	Mittel	
					$10^7 \cdot \eta$	t
8	13,5	9,027	1308	1875	—	—
5	18,7	9,049	1298	1857	—	—
2	19,9	9,111	1316	1868	—	—
1	20,1	9,109	1308	1870	1868	19,3
4	100	9,108	1756	2507	2507	100

Constanten wie bei Serie IV.

Serie VI. $2b = 0,4935$; $D = 0,2019$.

Nr.	t	r	$10^5 \cdot \lambda$	$10^7 \cdot \eta$	Mittel	
					$10^7 \cdot \eta$	t
1	20,2	9,045	1715	1821	—	—
2	20,9	9,050	1724	1829	1825	20,6
3	98,3	9,115	2263	2396	—	—
4	98,7	9,100	2288	2426	2419	98,5
5	99,8	9,103	2304	2442	—	—
6	100	9,103	2311	2449	2445	100

$c_{20} = 0,09603$; $c_{100} = 0,09649$; $\alpha = 0,1025$.

Da die Beobachtungen der Serie II und IV unter denselben Bedingungen angestellt wurden, so kann ich sie combiniren. Serie I unterscheidet sich von den obigen Serien durch die Nebentheile, da erst nach Ausführung der in ihr angegebenen Beobachtungen der Apparat in die im Abschnitt II beschriebene Form gebracht wurde. Es wird also auch die Reibung der Nebentheile für diese Serie einen anderen Werth darstellen als für die späteren Serien. Es sind

deshalb diese Zahlen mit den später erhaltenen nicht direct vergleichbar.

Zur besseren Uebersicht führe ich jetzt die erhaltenen Mittelwerthe noch einmal an unter Fortlassung der Serie I.

Serie II und IV. $D = 0,2792$.

$10^7 \cdot \eta$	ℓ	$10^6 \cdot \lambda$	τ
1796	— 1,9	7863	5,859
1840	+ 16,9	8831	5,861
1873	23,2	8482	5,861
1899	27,1	8601	5,861
2132	63,5	9645	5,868
2344	98,2	10562	5,873
2418	100	10918	5,873

Serie III. $D = 0,4655$.

$10^7 \cdot \eta$	ℓ	$10^6 \cdot \lambda$	τ
1800	0,4	5203	5,868
1812	1,7	5234	5,865
1882	14,6	5436	5,869
2247	62,8	6480	5,871
2500	94,0	7184	5,867
2534	100	7261	5,866

Serie V. $D = 0,2792$.

$10^7 \cdot \eta$	ℓ	$10^6 \cdot \lambda$	τ
1868	19,3	13080	9,074
2507	100	17560	9,108

Serie VI.

$10^7 \cdot \eta$	ℓ	$10^6 \cdot \lambda$	τ
1825	20,6	17200	9,045
2413	98,5	22750	9,107
2445	100	23110	9,103

Die Zahlen zeigen bei verschiedener Anordnung des Versuches keine Uebereinstimmung. Es ist dies nur so zu erklären, dass ausser der von Maxwell berücksichtigten Reibung noch andere in Wirklichkeit auftritt. Dies ist einestheils die Reibung der Nebentheile des schwingenden Apparates, anderentheils die von Maxwell in seiner Näherungsrechnung vernachlässigte Reibung. Nenne ich die logarithmischen Decrement, welche von diesen beiden Theilen herrühren, x und l , so wird das wahre Decrement L ausgedrückt werden durch:

$$L = \lambda - x - l, \text{ also: } \eta = c \frac{\lambda}{\tau} \left(1 - \frac{x}{\lambda} - \frac{l}{\lambda} \right).$$

Da λ der Entfernung D umgekehrt proportional ist, so lässt sich statt obiger Formel auch schreiben:

$$\eta = c \frac{\lambda}{\tau} (1 - D(x_1 + y_1)),$$

wo x_1 und y_1 Functionen von η , τ und den Dimensionen des Apparates sind.

Durch Vergleichung der Zahlen in obiger Tabelle findet

man, dass der Reibungscoefficient unter sonst gleichen Umständen mit zunehmender Schwingungszeit ebenfalls zunimmt, dass ferner die Unterschiede mit steigender Temperatur, d. h. mit wachsendem η grösser werden.

Ich setze deshalb näherungsweise:

$$y_1 = \eta \cdot \tau \cdot y, \quad \text{also:} \quad \eta = c \frac{\lambda}{\tau} (1 - D(y\tau\eta + x_1));$$

y hängt hier noch von den Dimensionen des Apparates ab und muss jedenfalls noch eine reciproke Masse enthalten.

Was x_1 anbetrifft, so kann ich dasselbe für meinen Apparat vernachlässigen. Es geht dies schon aus den Untersuchungen von Kundt und Warburg¹⁾ hervor, welche für ihren Apparat durch directe Bestimmung nachgewiesen haben, dass weniger als 1 Proc. des logarithmischen Decrementes auf die Reibung der Nebentheile des Apparates kommt. Bei meinem Apparate sind die Dimensionen sowohl der Aufhängedrähte als auch der Axe kleiner als bei dem von Kundt und Warburg benutzten Apparate, sodass wohl nicht anzunehmen ist, dass bei mir eine grössere Einwirkung der Reibung der Nebentheile stattgefunden hat. Was ausserdem für diese Behauptung sehr ins Gewicht fällt, ist die Grösse der von mir mit der Maxwell'schen Formel berechneten Reibungscoefficienten.

Kundt und Warburg finden:

$$\eta_{18} = 0,000189,$$

während aus meinen Zahlen als grösster Werth 0,000188 folgt, sonst aber sämtliche Werthe kleiner ausfallen. Es scheint mir also hiernach die Vernachlässigung der Grösse x vollkommen berechtigt zu sein.

Ich setze deshalb:

$$\eta = c \frac{\lambda}{\tau} (1 - D y \tau \eta).$$

Für die Rechnung ist es einfacher, in diese Formel für η den Werth $c(\lambda/\tau)$ einzuführen, sodass also:

$$\eta = c \frac{\lambda}{\tau} (1 - y \cdot c \lambda D).$$

1) Kundt und Warburg, Pogg. Ann. 155. p. 531. 1875.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXIII.

Ich wähle jetzt y so, dass die dann aus obiger Formel sich ergebenden Reibungscoefficienten eine möglichst gute Uebereinstimmung zeigen, und gebe, da die Wahl sich über eine Reihe von Zahlen erstreckt, der kleinsten von ihnen den Vorzug. Es wird auf diese Weise eine Formel erhalten werden, welche die Thatsachen gut wiederzugeben im Stande ist, und der auch nicht der Vorwurf gemacht werden kann, dass die darin erhaltene Correction zu gross ist. Sie wird sich dann der theoretischen möglichst anschliessen.

Diesen Forderungen genügt am besten der Werth $y=134$, mithin:

$$\eta = c \frac{\lambda}{\tau} (1 - 134 \cdot c \lambda D).$$

Die nach dieser Formel berechneten Reibungscoefficienten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Serie II und IV.

η	τ
0,000 166 8	— 1,9
176 4	16,9
179 5	23,2
181 9	27,1
203 1	63,5
222 2	98,2
228 9	100

Serie III.

η	τ
0,000 167 0	0,4
169 0	1,7
175 0	14,6
205 9	62,8
226 9	94,0
229 6	100

Serie V.

η	τ
0,000 174 8	19,3
220 1	100

Serie VI.

η	τ
0,000 174 0	20,6
226 2	98,5
228 3	100

aus Serie II, IV und III folgt:

$$\eta_0 = 0,000 167 9.$$

Setze ich jetzt zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten:

$$\eta_t = 0,000 167 9 (1 + \alpha t)^\beta,$$

so ergeben sich für β folgende Werthe:

Serie II und IV.		Serie III.		Serie V.	
t	β	t	β	t	β
16,9	0,816	14,6	0,80	100	1,00
23,2	0,842	62,8	0,98		
27,1	0,842	94,0	1,01		
63,5	0,909	100	1,00	Serie VI.	
98,2	0,911			98,5	0,966
100	0,991			100	0,975

Bei allen Serien tritt ein Wachstum der β mit der Temperatur ein.

Ähnliche Versuche wie die meinigen sind schon 1877 von Puluj¹⁾ angestellt worden. Die von ihm erhaltenen Resultate sind die folgenden.

Nr.	t	λ	β	β (Mittel)
10	- 3,13	0,03843	—	
4	+ 0,68	3851	—	
3	+ 0,93	3858	—	
5	11,21	3962	0,701	
6	14,59	4001	0,727	0,714
1	18,53	4036	0,709	
7	19,75	4058	0,748	0,728
8	23,66	4092	0,718	
9	25,57	4134	0,791	0,754

Die in den beiden letzten Columnen enthaltenen β sind von mir berechnet. Ich habe zunächst aus den drei ersten Beobachtungen $\lambda_0 = 0,03852$ gefolgert und mit Einsetzung dieses Werthes β berechnet. Nimmt man aus je zwei aufeinander folgenden Beobachtungen das Mittel, so sieht man dasselbe Steigen im Werthe von β , wie es von mir beobachtet wurde.

Bei verschiedener Anordnung des Versuches findet Puluj keine Unterschiede im Reibungscoefficienten. Welches der Grund dieser Differenz mit meinen Beobachtungen ist, kann ich nicht angeben.

Anders verhält es sich mit den Untersuchungen von Kundt und Warburg. Dieselben finden für:

$$D = 0,2802; \quad \eta = 0,000189$$

und für: $D = 0,1967, \quad \eta = 0,000186$

1) Puluj, Carl's Rep. 13. p. 301. 1877.

Setze ich nun $y = 26$, so folgen daraus die beiden Werthe:

$$0,000\,178\,0, \quad 0,000\,178\,5,$$

Werthe, die mit den meinigen innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmen.

Ausser diesen Beobachtungen sind noch einige von O. E. Meyer angestellt, indem er drei bewegliche Scheiben zwischen vier festen schwingen liess, alsdann die drei Scheiben vereinigte und sie in derselben Entfernung zwischen zwei festen schwingen liess. Er bestimmt auf diese Weise das Decrement α , welches von der Reibung der Nebentheile des Apparates abhängt.

Die von ihm erhaltenen Zahlen sind folgende:

Drei Scheiben getrennt:		Drei Scheiben vereinigt:	
$t = 19^\circ$,	$\lambda = 0,007\,074$	$t = 19^\circ$,	$\lambda = 0,002\,473$
$t = 82^\circ$,	$\lambda = 0,008\,196$	$t = 82^\circ$,	$\lambda = 0,002\,887$

Daraus folgt:

$$\alpha_{19^\circ} = 0,000\,173, \quad \eta_{19} = 0,000\,197\,9$$

$$\alpha_{82^\circ} = 0,000\,234, \quad \eta_{82} = 0,000\,228\,3.$$

und für den Temperaturcoefficienten $\beta = 0,73$.

Der aus diesen Beobachtungen folgende Temperaturcoefficient ist nicht übereinstimmend mit meinen Beobachtungen. Ich habe deshalb diese Beobachtungen mit demselben Apparat wiederholt, mit dem einzigen Unterschiede, dass ich statt der Messingscheiben gläserne Scheiben anwandte und zur Erwärmung des Apparates ausser des von O. E. Meyer angewendeten doppelten Bodens seitlich und oberhalb des Apparates auch einen unterhalb der schwingenden Scheiben anbrachte. Die Constanten des Apparates waren folgende:

Durchmesser $2R = 15,16$ cm,

mittlere Dicke $\delta_1 = 0,155$ für eine Scheibe,

Dicke $\delta_2 = 0,478$ cm für drei vereinigte Scheiben.

Das Trägheitsmoment ist berechnet nach folgenden Messungen:

$$o = 0,6307, \quad u = 0,6466, \quad \text{Dicke der Drähte } 0,016 \text{ cm,}$$

$$l = 157,3.$$

G_1 = Gewicht des Apparates mit drei getrennten Scheiben

= 309,743 g, G_2 = Gewicht des Apparates mit drei vereinigten Scheiben = 314,20. Die Vermehrung des Gewichtes ist erzeugt durch das zwischen die Scheiben gebrachte Glycerin.

Entsprechend ist:

$$\lambda_1 = 17,0, \quad M_1 = 5767, \quad \tau_2 = 17,55, \quad M_2 = 6236.$$

$$2b_1 = 1,0208, \quad 2b_2 = 1,3398, \quad c_1 = 0,3311, \quad c_2 = 0,3302$$

$$D_1 = 0,4329, \quad D_2 = 0,431, \quad c_2 = 0,1062, \quad 0,1059.$$

Die Resultate der Beobachtungen sind folgende:

Drei Scheiben getrennt:

t_1	λ_1	η_1
24,5	0,01025	0,000 188
95	0,01241	0,000 242

Drei Scheiben vereinigt:

t	λ_2	η_2
16	0,00340	0,000 213
95	0,00445	0,000 269

für $z = 0,00068$ folgt:

$$\eta_{24,5} = 0,000 175 4, \quad \eta_{16} = 0,000 172 6, \quad \eta_{95} = 0,000 228 2,$$

Zahlen, die mit den oben angegebenen, mit meiner Correction berechneten, recht gut übereinstimmen.

Der Grund, weshalb O. E. Meyer nicht zu diesem Resultat gekommen ist, scheint mir darin zu liegen, dass er bei der Berechnung des Reibungscoefficienten die Aenderung des Trägheitsmomentes vernachlässigt hat, welche durch das zwischen die Scheiben gebrachte Oel hervorgerufen wurde. Es ist diese Aenderung, wie aus meinen Rechnungen hervorgeht, eine keineswegs zu vernachlässigende Grösse. Trotzdem diese Zahlen eine gute Uebereinstimmung mit denjenigen zeigen, welche mit dem ersten Apparat erhalten wurden, so glaube ich doch, dass sie kein allzugrosses Vertrauen verdienen und zur Berechnung des Temperaturcoefficienten nicht heranzuziehen sind. Ich bin beim Arbeiten mit diesem Apparate zu der Ueberzeugung gekommen, dass die mit ihm erhaltenen Resultate auf Genauigkeit keinen grossen Anspruch machen können. Ein Beweis für die Richtigkeit meiner Behauptung ist die Thatsache, dass die schwingenden Scheiben, besonders bei hoher Temperatur, überhaupt nicht zur Ruhe gekommen sind. Es wird deshalb der Werth bei 95° sich mehr von der Wahrheit entfernen, als der bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene. Es lag dies daran, dass der Apparat

vor Luftzügen nicht vollständig geschützt war, da die Aufhängevorrichtung sich ausserhalb der Metallhülle befand. Es scheint mir daher eine unerlässliche Bedingung zur Erlangung guter Resultate zu sein, dass der ganze Apparat mit der Aufhängevorrichtung von der umgebenden Luft vollkommen abgeschlossen wird, wie dies bei meinem ersten Apparate auch der Fall war.

IV. Der absolute Werth des Reibungscoefficienten für Luft bei verschiedenen Temperaturen.

Um zunächst die Beobachtungsfehler soviel als möglich aus meinen Werthen für die Reibungsconstante zu entfernen, nehme ich die Mittelwerthe aus ihnen durch curvische Interpolation. Zu dem Zwecke trage ich auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem als Abscissen die Reibungsconstanten und die Temperaturen als zugehörige Ordinaten ab. Durch zweckmässige Verbindung der Schnittpunkte erhalte ich dann eine Curve, deren Gleichung die Abhängigkeit beider Grössen von einander darstellt. Die auf diese Weise erhaltenen Werthe der Reibungsconstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

t	η	t	η
-2°	0,000 166 7	50°	0,000 195 7
0	167 9	60	202 2
10	172 4	70	208 7
20	178 0	80	215 3
30	183 6	90	222 0
40	189 6	100	229 0

Die Verbindungslinie der aufgezeichneten Punkte ist keine Gerade, sondern eine Curve, die der Abscissenaxe ihre concave Seite zukehrt, jedoch nicht sehr von der Geraden abweicht.

Betrachtet man diese Zahlen, so fällt zunächst auf, dass sie bedeutend kleiner sind als alle bisher mittelst der Maxwell oder Coulomb'schen Methode gefundenen Reibungscoefficienten. Diese geringere Grösse der Zahlen widerspricht jedoch nicht der Theorie, denn sowohl in der von O. E. Meyer entwickelten Theorie der Coulomb'schen Methode als auch

in der von Maxwell entwickelten Theorie seiner Methode werden Glieder in der Weise vernachlässigt, dass die resultirenden Werthe für η zu gross ausfallen müssen. Es ist deshalb die grössere Kleinheit meiner Werthe mit der Theorie in Einklang. Es fragt sich nur, ob die mittelst meiner Correctionsformel erhaltenen Werthe nicht zu klein ausgefallen sind. Um dies nachweisen zu können, benutze ich die von L. Grossmann¹⁾ gegebene Formel, welche eine untere Grenze des Reibungscoefficienten darstellt.

Er setzt:

$$\eta = \frac{D}{R^4 \left(1 + \frac{4D}{R}\right)} \left\{ \frac{2\lambda M}{\pi r m} - 2R^3 \delta \sqrt{\frac{\delta \pi}{2r}} \sqrt{\eta_c'} \right\}.$$

Hierin haben die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie früher. In dem zweiten Gliede bedeutet η_c' den nach der Coulomb'schen Methode beobachteten und der Grossmann'schen Formel berechneten Reibungscoefficienten; da das zweite Glied klein gegen das erste ist, so ist es für den resultirenden Werth von η ohne Einfluss, wenn ich statt dessen den aus der Maxwell'schen Formel berechneten Werth des Reibungscoefficienten einsetze.

Die erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

Serie II und IV.

t	η
— 1,9	0,000 157 9
16,9	167 2
23,2	170 8
27,1	172 8
63,5	193 7
98,2	212 3
100	219 7

Serie III.

t	η
0,4	0,000 156 1
1,7	157 1
14,6	163 1
62,8	194 8
94,0	216 5
100	219 0

Serie V.

t	η
19,3	0,000 170 0
100,0	228 3

Serie VI.

t	η
20,6	0,000 176 0
98,5	232 0
100	234 2

1) Grossmann, Wied. Ann. 16. p. 619. 1882.

Mit Ausnahme der Serie VI sind die Zahlen in der That alle kleiner als die nach meiner Methode gefundenen. Nur diese letztere liefert bei 100° Werthe, welche die meinigen um 2 Proc. übersteigen.

Diese Beobachtungen sind jedoch schon bei einer sehr kleinen Entfernung der schwingenden Scheibe von der festen angestellt worden, also bei einer Anordnung des Versuches, bei der die Werthe des nach der Grossmann'schen Formel berechneten η sich schon sehr einer oberen Grenze nähern. Für diese kleine Entfernung wird die Messung der Scheibenentfernung ungenau, ausserdem sind andere in der Theorie nicht berücksichtigte Bewegungen der Scheibe von grösserem Einfluss als bei grösserer Entfernung der Scheiben. Ich rechne hierzu das infolge der bifilaren Aufhängung auftretende Heben und Senken der Scheibe, ferner eine nicht genaue Einstellung der schwingenden Scheibe, sodass sie sowohl von der Mittellage zwischen den beiden festen etwas abweicht, als auch nicht genau im Schwerpunkte unterstützt ist, was ein Schweifen der Scheibe verursachen würde. Alle diese Bewegungen bewirken eine scheinbare Vergrösserung des Reibungscoefficienten, und zwar für kleine Entfernungen der festen Scheiben in stärkerem Grade als bei grösseren Entfernungen. Es ist deshalb sehr leicht möglich, dass die logarithmischen Decremente für diese Zusammenstellung des Apparates etwas zu gross ausgefallen sind, und es müsste daher auch von dem Decrement in der Grossmann'schen Formel ein diesen verzögernden Kräften entsprechendes Decrement abgezogen werden. Es kann also leicht sein, dass die Grossmann'sche Formel, besonders da sie theoretisch mit abnehmender Scheibenentfernung den wahren Reibungscoefficienten nahe erreicht, doch in der Praxis einen zu grossen Werth desselben liefern kann.

Meine Beobachtungen liessen sich mit dieser Formel nur dann in Einklang bringen, wenn ausser der von mir eingeführten mit der Versuchsanordnung variablen Correction noch eine zweite von ihr unabhängige in entgegengesetzter Richtung wirkende Correction angebracht würde. Es liegt aber hierfür kein vernünftiger Grund vor, und dieselbe wäre

deshalb nur als eine vollkommen ungerechtfertigte Willkür zu betrachten. Ich bleibe deshalb bei meinen Werthen und glaube, dass sie der Wahrheit näher kommen, als die nach der Maxwell'schen oder der Grossmann'schen Formel berechneten Reibungscoëfficienten.

Ich wende mich jetzt zu einer Betrachtung der nach der Methode der Transpiration gefundenen Werthe des Reibungscoëfficienten, für welche ein zahlreiches Material vorliegt. — Während die bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführten Beobachtungen verschiedener Forscher ziemlich gut übereinstimmen, weichen die mit erhitzten Röhren angestellten Versuche nicht unerheblich voneinander ab. Schon Graham¹⁾ zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass die Transpirationszeiten bei weiteren Röhren nahezu im umgekehrten Verhältnisse der Quadraturwurzeln aus der Dichtigkeit der Luft variiren, während er für sehr enge Röhren findet, dass die Strömungszeit der Dichtigkeit selbst umgekehrt proportional ist. Später hat O. E. Meyer²⁾ diese Beobachtungen wiederholt. Seine Resultate stimmen mit den von Graham gefundenen vollkommen überein.

Er findet mit Cap. I:

Länge $\lambda = 79,79$ cm, Querschnitt $q = 0,000811$ qcm,

$R = 0,01606$ cm,

$\eta_{20} = 0,000180$, $\eta_{100} = 0,000212$,

$\eta = 0,000171 (1 + 0,0021 t)$.

Dagegen ergaben sich bei einer sehr engen Capillare von den Dimensionen:

$q = 0,00015$ qcm, $R = 0,0069$, $\lambda = 65,7$ cm,

$\eta_{20,5} = 0,000184$, $\eta_{100} = 0,000225$, $\eta = 0,000174 (1 + 0,0030 t)$.

Der Unterschied der Reibungscoëfficienten ist bei gewöhnlicher Temperatur unbedeutend und übersteigt nicht die Fehlergrenzen dieser Methode, dagegen tritt bei 100° eine stärkere Differenz beider Werthe ein. Der Grund für diese Abweichung ist in der äusseren Reibung gesucht worden.

In der Formel, aus der diese η berechnet sind, kommt dieselbe nicht vor. Um die Berechtigung dieser Auslassung

1) Graham, Phil. Trans. p. 349. 1849.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 148. p. 203. 1873.

nachzuweisen, sind von Kundt und Warburg¹⁾ Versuche angestellt worden, deren Resultate dahin gehen, dass ein Gleiten an der Röhrenwandung bei gewöhnlicher Temperatur erst bei sehr niederen Drucken eintritt. Bei gewöhnlichem Luftdruck ist kein Gleiten zu beobachten.

Die von ihnen erhaltenen Zahlen sind im Mittel folgende:

Cap. I.			Cap. II.		
$R = 0,015\ 076\text{ cm, } \lambda = 74,9\text{ cm.}$			$R = 0,009\ 950\ 6\text{ cm, } \lambda = 28,5\text{ cm}$		
P	t	η	P	t	η
1 Atm.	25,7	0,000 189	1 Atm.	24,5	0,000 190
"	100,2	0,000 225	"	99,6	0,000 225
$\frac{1}{25}$ Atm.	21°	0,000 179	$\frac{1}{25}$ Atm.	24,7	0,000 178 5

Sie folgern aus der Abnahme des Reibungscoefficienten bei niederm Druck einen Gleitungscoefficienten, dessen absoluter Werth gut mit den von ihnen aus Schwingungsbeobachtungen berechneten übereinstimmt. Es ist:

$$\eta = \eta' \left(1 + \frac{4\zeta}{R} \right), \text{ wo } \zeta = 0,0017 \text{ für } p = 38\text{ mm.}$$

Leider sind von ihnen bei 100° keine Beobachtungen bei niederen Drucken angestellt, sodass eine Aenderung des Gleitungscoefficienten mit der Temperatur nicht festgestellt wurde. Bei ihren Versuchen wurde eine Druckdifferenz entsprechend einer Höhe von 15 mm Quecksilber angewendet. Die absoluten Werthe ihrer Reibungsconstanten stimmen mit den von O. E. Meyer mit der engeren Röhre erhaltenen recht gut überein. Eine Abhängigkeit des Reibungscoefficienten vom Radius der Röhre ist nicht ersichtlich. In einer früheren Beobachtung findet O. E. Meyer²⁾ folgende Mittelwerthe für den Reibungscoefficienten:

$$\text{für } 0^\circ \eta = 0,000\ 168, \quad \text{für } 14,4^\circ \eta = 0,000\ 184, \\ \text{für } 21,1^\circ \eta = 0,000\ 197.$$

Puluj³⁾ fand für eine Capillare mit den Dimensionen: $\lambda = 155,76\text{ cm; } r = 0,019\ 735$ folgende Werthe des Reibungscoefficienten:

1) Pogg. Ann. 159. p. 399. 1876.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 148. p. 24. 1873.

3) Puluj, Wiener Ber. 69. 1874. u. 70. 1874.

$$\begin{aligned}
 \eta &= 0,000\,179\,(1 + 0,0024\,t) \text{ von } 13,4^{\circ} \text{ bis } 27,2^{\circ} \\
 &= 0,000\,179\,(1 + 0,0023\,t) \text{ „ } 13,6^{\circ} \text{ „ } 76,7^{\circ} \\
 &= 0,000\,181\,(1 + 0,0022\,t) \text{ „ } 1,1^{\circ} \text{ „ } 77,4^{\circ} \\
 &= 0,000\,180\,(1 + 0,0021\,t) \text{ „ } 1,5^{\circ} \text{ „ } 92,7^{\circ}.
 \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Zahlen mit den von O. E. Meyer gefundenen, so findet keine gute Uebereinstimmung statt. Die Zahlen von O. E. Meyer sind alle kleiner als die von Puluj gefundenen.

Im Mittel findet:

$$\text{O. E. Meyer } \eta_0 = 0,000\,171$$

$$\text{Puluj } \eta_0 = 0,000\,180.$$

Der Grund für diese Unterschiede ist wohl in der Anstellung des Versuches zu suchen. Es wirken auf die Transpirationsmethode mancherlei Umstände ein, die bei der Maxwell'schen Methode fortfallen. Das Gesetz von Poiseuille gilt nur für sehr kleine Druckdifferenzen und für lange Röhren mit kleinem Durchmesser. Alle Abweichungen von diesen Bedingungen bewirken eine Vergrößerung des Reibungscoefficienten. In demselben Sinne wirkt auch die Form des Querschnittes ein; da der Reibungscoefficient scheinbar vergrößert wird, sobald der Querschnitt der Röhre nicht genau kreisförmig ist. Man sieht, dass es hiernach äusserst schwierig sein wird, mittelst der Transpirationsmethode wirklich richtige Werthe des Reibungscoefficienten zu erlangen. Zugleich scheint mir aber aus Obigem hervorzugehen, dass der nach der Transpirationsmethode gefundene Reibungscoefficient bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu klein ausfallen kann, sobald man nur den Versuch unter solchen Drucken anstellt, dass der Gleitungscoefficient vernachlässigt werden kann, was, wie Kundt und Warburg nachgewiesen haben, sehr leicht zu erreichen ist. Es hat nun neuerdings v. Obermayer¹⁾ Transpirationsversuche angestellt, in denen er obigen Bedingungen besondere Beachtung schenkt, und in der That sind die von ihm gefundenen Reibungscoefficienten sämmtlich kleiner als die von früheren Beobachtern gefundenen. Aus seinen Versuchen folgert er:

$$\eta = 0,000\,167\,8\,(1 + 0,003\,665\,t)^{0,76}.$$

1) v. Obermayer, Carls Repert. 12 u. 13. 1876 u. 77.

Ich führe noch seine mit Capillare D, $\lambda = 39,7$; $q = 0,0007302$,
 $r = 0,01525$ gefundenen Zahlen hier an:

t	η	t	η
-21,5	0,000 159 3	+ 26,3	0,000 180 1
+11,9	175 1	197,3	253 8
53,6	194 5	272,4	284 0

Die Uebereinstimmung mit meinen Zahlen ist bei gewöhnlicher Temperatur eine vollkommene. Erst bei höheren Temperaturen werden seine Zahlen kleiner als die meinigen. Da nun aber, wie aus den Grossmann'schen Rechnungen hervorgeht, meine Zahlen eher zu klein als zu gross sind, so folgt, dass die nach der Methode der Transpiration bei höherer Temperatur gewonnenen Zahlen zu klein ausfallen müssen. Es lassen sich nun auch in der That zwei Umstände angeben, welche bei höherer Temperatur den Reibungscoefficienten verkleinern müssen. Einmal wird bei höherer Temperatur der Einfluss des Gleitungscoefficienten auch bei höheren Drucken hervortreten, und zweitens wird, und dies scheint mir von viel grösserem Einfluss zu sein, die Condensation der Luft auf der Oberfläche des Glases abnehmen, mithin muss sich der Radius der Röhre scheinbar vergrössern, es wird also der Reibungscoefficient zu klein ausfallen. In vollkommener Uebereinstimmung mit dieser Anschauung sind die von H. Kayser¹⁾ ausgeführten Beobachtungen über die Adsorption von Gasen auf Glasoberflächen. Er zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass die adsorbirten Gasschichten eine Dicke erreichen, welche die Moleculardimensionen bei weitem überschreiten, und jedenfalls grösser als 0,002 bis 0,003 mm werden können. Aus seinen Beobachtungen folgt ferner, dass die adsorbirte Masse um so langsamer zunimmt, je kleiner die Zwischenräume zwischen den adsorbirenden Oberflächen sind. Es wird also bei ganz engen Capillaren auch die Aenderung der adsorbirten Gasschicht mit der Temperatur geringer sein als bei weiteren Röhren, mithin müssen sehr enge Röhren bei sehr hoher Temperatur einen grösseren Reibungscoefficienten zeigen als

1) Kayser, Wied. Ann. 14. p. 465. 1881.

weite Röhren, wie dies auch aus den Versuchen von Graham und O. E. Meyer hervorgeht. Eine Veränderlichkeit des Coëfficienten der äusseren Reibung mit der Temperatur würde diese Zunahme der Reibung bei engen Röhren nicht erklären, sondern vielmehr stets eine Verringerung des Reibungscoëfficienten bewirken. Es geht hieraus hervor, dass auch bei 100° die äussere Reibung unendlich gross zu setzen ist.

Nach den Versuchen von Chappuis¹⁾ über diesen Gegenstand folgt, dass sich zwischen 0 und 180° auf der Fläche von 1 qcm Glas 0,000 895 ccm Luft löslöst. Nimmt man an, die Dichtigkeit dieser Luft entspräche einem Druck von zwei Atmosphären, was etwa mit den Berechnungen Kayser's übereinstimmen würde, der für Ammoniak auf Glas eine mittlere Dichtigkeit berechnet, welche einem Drucke von 1457 mm entsprechen würde, so ergibt sich als Höhe der losgelösten Schicht $h = 0,000\,447$ cm, mithin würde der nach der Poisseuille'schen Formel berechnete Reibungscoëfficient für 180° noch mit $(1 + 4h/R)$ multiplicirt werden müssen, um den wahren Werth zu ergeben, sodass also $\eta = \eta' (1 + 4h/R)$, wo $h = 0,000\,447$ cm für 180° zu setzen ist.

Für Röhren mit sehr kleinem Querschnitt würde diese Formel nicht mehr ausreichen. Es würde dann h vielmehr eine Function von R werden.

v. Obermayer führt einen Versuch mit Röhre D bei 197,3° aus und findet $\eta' = 0,000\,253\,8$. Aus obiger Formel folgt dann:

$$\eta_{197,3} = 0,000\,283\,0,$$

durch lineare Interpolation auf 100° folgt daraus:

$$\eta_{100} = 0,000\,224\,6,$$

ein Werth, der mit dem meinigen bei der grossen Unsicherheit der angewendeten Zahlen noch sehr gut übereinstimmt. Wenn hierdurch also auch keine Methode gegeben ist, aus der Transpiration absolute Werthe des Reibungscoëfficienten zu erhalten, so ist damit wenigstens nachgewiesen worden, dass die Transpirationsmethode zur Bestimmung des Temperaturcoëfficienten der Reibung nicht anwendbar ist.²⁾

1) Chappuis, Wied. Ann. 8. p. 1. 1879.

2) E. Wiedemann, Arch. des Sc. N. Sér. 65. p. 277. 1876, findet eine Abnahme des Temperaturcoëfficienten beim Uebergang zu höheren Temperaturen.

Setzt man meine Zahlen aber als richtig voraus, so würde die Transpiration eine gute Methode sein, um zu erforschen, in welcher Weise die Dicke der adsorbierten Gas-schicht von der Temperatur und dem Drucke abhängt. Die von Kundt und Warburg beobachtete Abnahme des Reibungscoefficienten mit dem Drucke würde ebenso aus dieser Theorie folgen, wie aus der Annahme eines Gleitungscoefficienten. Leider sind die Beobachtungen über die Adsorption nicht ausgedehnt genug, um die Frage entscheiden zu können. Es muss deshalb späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben die Theorie der Transpiration endgültig zu lösen.

V. Die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur.

Nachdem ich im vorigen Abschnitte nachgewiesen habe, dass die von mir erhaltenen Zahlen mit denjenigen anderer Beobachter nicht im Widerspruch stehen, und auch mit denjenigen, welche durch die Transpirationsmethode erhalten sind, in Einklang zu bringen sind, wende ich mich zur Berechnung des Temperaturcoefficienten der Reibung.

Nach der kinetischen Gastheorie ist:

$$\eta = \frac{\pi}{8} \rho \Omega l = \frac{\pi}{8} \rho \Omega_0 (1 + \alpha t)^{1/2} l,$$

wo ρ die Dichtigkeit, Ω die Molekulargeschwindigkeit, und l die Weglänge bedeutet.

Träte also bei einer Erhöhung der Temperatur nur eine Aenderung der Molekulargeschwindigkeit auf, so müsste η mit $\sqrt{1 + \alpha t}$ proportional wachsen, da dies nun in Wahrheit nicht der Fall ist, so muss auch die Weglänge l von der Temperatur abhängig sein. Nun ist nach der Gastheorie:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^2},$$

wo λ^3 den Elementarwürfel bezeichnet, der nur eine einzige Molekel enthält, sodass $\rho \lambda^3 = m$ gleich dem Molekulargewicht, also bei constanter Dichte von der Temperatur unabhängig ist. σ bedeutet den Halbmesser der Wirkungssphäre. Setzt man die beiden letzten Gleichungen in die erste ein, so folgt:

$$\eta = \frac{m}{8 \sqrt{2} \pi \sigma^2} \Omega_0 (1 + \alpha t)^{1/2}.$$

Bei vollkommenen Gasen ist also ein weiterer Einfluss der Temperatur allein in σ zu suchen, und zwar muss σ mit steigender Temperatur kleiner werden. Diese Verkleinerung erklären Stephan und O. E. Meyer durch die Annahme, dass bei erhöhter Temperatur, also bei vergrößerter lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung der Gasmolekeln ein tieferes Eindringen und deshalb eine vermehrte Annäherung der Schwerpunkte derselben stattfindet. Diese Verkleinerung der Wirkungssphäre wird bei denselben von zwei Eigenschaften der Molekeln abhängen. Einmal von der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung und zweitens von dem Widerstande, abhängig von der inneren Beschaffenheit der Molekeln, welchen dieselbe dem Eindringen in ihr Inneres entgegengesetzt. Dieser Widerstand wird infolge Lockerung der Molekeln bei höherer Temperatur kleiner sein als bei niederer. Aus diesem letzteren Grunde muss der Coëfficient, der die Aenderung der Wirkungssphäre mit der Temperatur ausdrückt, von der Natur des Stoffes abhängig sein.

Um nun die Aenderung der Wirkungssphäre mit der Temperatur zu finden, ist zunächst der Reibungscoëfficient durch $\sqrt{1 + \alpha t}$ zu dividiren.

Die Ausführung der Division gibt folgende Zahlen für

$$\frac{1}{\gamma \sqrt{2}} \cdot \frac{m}{\sigma^2} \cdot \Omega_0 = \frac{\eta_t}{\sqrt{1 + \alpha t}}$$

t	$\frac{\eta_t}{\sqrt{1 + \alpha t}}$	$\frac{\sigma}{\sqrt{G}} \cdot 10^{-2}$	$\frac{\sigma_0}{\sigma_t}$	γ
— 2°	0,000 167 3	2954	—	—
0	167 9	2949	—	—
10	169 3	2938	1,007	0,000 700
20	171 8	2916	1,014	700
30	174 3	2896	1,025	833
40	177 1	2873	1,030	750
50	179 9	2846	1,040	800
60	183 1	2826	1,047	783
70	186 2	2801	1,056	800
80	189 8	2778	1,064	800
90	192 5	2755	1,074	822
100	195 9	2731	1,083	830

0,000 802

Die dritte Columnne ist berechnet aus der Formel:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sqrt{1 + \alpha t}}{\eta_1} \cdot \frac{m}{8\sqrt{2}} \cdot \Omega_0};$$

hierin ist $\Omega_0 = 44700$ cm und $m = M \cdot G$ zu setzen, wo M das Molekulargewicht der Luft = 28,87 und G das Gewicht einer Wasserstoffmolekel bedeutet.

Um einen besseren Ueberblick über die Abhängigkeit der Wirkungssphäre von der Temperatur zu erlangen, trage ich wiederum auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem die Temperaturen als Ordinaten und die zugehörigen ϱ/\sqrt{G} als Abscissen ab und verbinde die so erhaltenen Schnittpunkte miteinander. Die Verbindungslinie ist von 10 bis 100° nahezu eine Gerade. Die Beobachtung bei 0° weicht um $\frac{1}{3}$ Proc. ihres Werthes nach der Seite der kleineren Zahlen ab. Alle übrigen Werthe zeigen nur sehr geringe Abweichungen. Ich setze deshalb für 0° den durch curvische Interpolation gefundenen Werth zur Berechnung der Temperaturcoefficienten ein, und zwar $\sigma_0 = 2958$. Da die Temperaturfunction sich geometrisch durch eine, der Geraden sich nähernden, Curve ausdrücken lässt, so setze ich:

$$\sigma_t = \frac{\sigma_0}{(1 + \gamma t)}.$$

Die Grösse γ ist in der fünften Columnne der vorstehenden Tabelle enthalten. Beim Mittelnehmen sind die beiden ersten Zahlen als die unsichersten fortgelassen. Es ergibt sich also:

$$\sigma_t = \frac{\sigma_0}{1 + 0,000\,802\,t}.$$

Die Weglänge wäre demnach:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda^3}{\pi \sigma_0^2} (1 + 0,000\,802\,t)^2.$$

Da 0,000 802 etwa gleich ein Viertel des Ausdehnungscoefficienten der Luft ist, so wird l genähert der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional wachsen, was also in vollkommener Uebereinstimmung mit den Loschmidt'schen Diffusionsbeobachtungen stehen würde.

Als Temperaturfunction des Reibungscoefficienten würde sich aus diesen Rechnungen ergeben;

$$\eta_t = \eta_0 (1 + \alpha t)^{\frac{1}{2}} (1 + \gamma t)^2, \text{ wo: } \alpha = 0,003\,665, \gamma = 0,000\,802.$$

Um zu prüfen, wie diese Formel mit der Erfahrung übereinstimmt, berechne ich mit derselben rückwärts aus η_0 die Reibungscoefficienten für höhere Temperaturen. In der folgenden Tabelle sind dieselben mit den direct beobachteten zusammengestellt.

t	η beobachtet	η berechnet	t	η beobachtet	η berechnet
10	0,000 172 4	0,000 173 6	60	0,000 202 2	0,000 203 6
20	178 0	179 5	70	208 7	209 9
30	183 6	185 5	80	215 3	216 3
40	189 6	191 4	90	222 0	222 6
50	195 7	197 5	100	229 0	229 0

Die Uebereinstimmung zwischen beiden Zahlenreihen ist eine recht gute.

Ich glaube indessen, dass hiermit die Erkenntniss der Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur nicht zum Abschluss gebracht ist, sondern dass vielmehr noch eine grosse Reihe Beobachtungen mit grösseren Temperaturintervallen dazu nöthig sein wird. Leider ist hierzu die sonst sehr bequeme Transpirationsmethode aus dem oben angegebenen Grunde nicht anwendbar.

VI. Bestimmung des Reibungscoefficienten der Kohlensäure.

Die Beobachtungen mit Kohlensäure wurden sämmtlich mit der letzten, in der Serie VI der Luftbeobachtungen benutzten Zusammenstellung des Apparates ausgeführt.

Es war für sie:

$$D = 0,2019, \quad c = 0,0963.$$

Die Kohlensäure wurde aus schlesischem Marmor und Salzsäure dargestellt und gereinigt, indem sie durch eine Lösung von übermangansaurem Kali und dann durch concentrirte Schwefelsäure strich. Die beobachteten Zahlen sind folgende:

t	τ	λ	η
12,8°	9,045	0,01390	0,000 147 5
100	9,107	0,01931	207 2
100	9,105	0,01966	208 4

Kundt und Warburg finden bei:

15° $\eta = 0,000\ 152$

und Puluj bei 19,9° $\eta = 0,000\ 152\ 8$.

Meine Werthe sind also etwas kleiner als die von diesen Forschern gefundenen; dieselbe Differenz zeigen auch meine Luftbeobachtungen mit dieser Zusammenstellung des Apparates. Es ist

bei 15° nach Kundt und Warburg $\eta = 0,000\ 189$

„ 20° „ Puluj $\eta = 0,000\ 191\ 7$

„ 20,5° „ Schumann $\eta' = 0,000\ 182\ 5$.

Es geht hieraus hervor, dass der Grund der Abweichungen nicht in der Natur des verwendeten Gases zu suchen ist, sondern in den Dimensionen des benutzten Apparates.

Führe ich jetzt meine in Abschnitt III entwickelte Correction ein, so wird $\eta = \eta' (1 - 2,6 \lambda)$, und es entstehen folgende Werthe: $\eta_{12,8} = 0,000\ 142\ 2$, $\eta_{100} = 0,000\ 197\ 2$.¹⁾

v. Obermayer findet aus seinen Transpirationsbeobachtungen für CO₂: $\eta_t = 0,000\ 138\ 21 (1 + 0,003\ 483\ t)$.

Daraus folgt: $\eta_{12,8} = 0,000\ 144\ 3$,

mithin eine von der meinigen nur innerhalb der Beobachtungsfehler abweichende Zahl. Für 100° ergibt sich aus seiner Formel: $\eta_{100} = 0,000\ 186\ 3$,

also der obigen Auseinandersetzung gemäss kleiner als die von mir gefundene Zahl.

Berechne ich nach der in Abschnitt V gegebenen Formel die Temperaturfunction, so folgt für den Verkleinerungscoëfficienten der Wirkungssphäre, wenn für

$\alpha = 0,003\ 701$ gesetzt wird: $\gamma = 0,000\ 889$,

mithin sehr nahe $\frac{1}{4} \alpha$. Es ist der Reibungscoëfficient also nahe proportional der absoluten Temperatur. Es geht aus der sehr guten Uebereinstimmung mit der Transpirationsmethode hervor, dass das von mir aufgestellte Correctionsglied von der Natur des Mediums, in dem die Scheibe schwingt, unabhängig zu sein scheint.

1) Nach E. Wiedemann, l. c., folgt aus meinen Luftbeobachtungen für CO₂: $\eta_{12,8} = 0,000\ 140\ 1$ und $\eta_{100} = 0,000\ 196\ 1$.

VII. Bestimmung des Reibungscoefficienten von Dämpfen.

Die bei diesen Beobachtungen benutzte Zusammenstellung des Apparates war dieselbe, wie sie bei Serie II der Luftbeobachtungen angewendet wurde, also:

$$D = 0,2792, \quad c = 0,1295, \quad \text{mithin } \eta = \eta' (1 - 4,917 \lambda).$$

Die Flüssigkeiten, deren Dämpfe untersucht werden sollten, wurden in das p. 361 erwähnte Kölbchen gebracht und dasselbe mittelst des an seinem Halse befindlichen Schliffes an den Apparat angesetzt. Alsdann wurden die beiden Hähne, welche in den Reibungsapparat führten, geöffnet, der Hahn zum Kölbchen geschlossen und der Apparat auf etwa 0,1 mm ausgepumpt. Diese kleinen Drucke wurden mit dem MacLeod'schen Manometer gemessen.¹⁾ Dann wurde der dem Apparat am nächsten befindliche Hahn geschlossen und der Hahn zum Kölbchen geöffnet. Auf diese Weise wurde das Kölbchen auf kurze Zeit mit der Pumpe verbunden, sodass die in demselben befindliche Luft in die Pumpe strömte, ohne dass viel Dampf derselben beigemischt war. Es wurde alsdann in der Pumpe bei geschlossenen Hähnen nochmals ein Vacuum erzeugt und der Hahn zum Kölbchen abermals geöffnet. Auf diese Weise konnte sämtliche Luft aus dem Kölbchen entfernt werden. Sobald dies geschehen war, wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen und das Kölbchen mit dem Reibungsapparat verbunden. Es destillirte alsdann die Flüssigkeit langsam in den Apparat. Um zunächst zu prüfen, inwieweit meine Zahlen mit denen früherer Beobachter übereinstimmen, habe ich zunächst Benzol untersucht, welches auch von Puluj²⁾ zu seinen Reibungsbeobachtungen benutzt wurde.

Das Benzol, sowohl wie alle später benutzten Ester sind dieselben, welche von Lothar Meyer und mir³⁾ auch mittelst der Transpirationsmethode untersucht wurden. Ich kann deshalb die Beschreibung der Reindarstellung derselben hier

1) Puluj, Wien. Ber. 78. 1878.

2) Puluj, Wien. Ber. 78. 1878.

3) Lothar Meyer und Schumann, Wied. Ann. 13. p. 1. 1861.

unterlassen und verweise daher auf die eben citirte und auf meine Arbeit¹⁾ über die Tensionsbestimmungen homologer Ester.

1. Benzol.

p	t	r	λ	η'
5,87	18,7	5,860	0,003 588	0,000 079 23
5,80	19,0	5,863	3 561	078 65
5,83	19,2	5,860	3 603	079 58
22,42	100	5,878	5 947	118 3
21,92	88	5,880	5 284	116 9
24,33	100	5,880	5 313	117 5
17,87	70,0	5,870	4 556	100 7
18,10	70,2	5,870	4 557	100 7
17,82	70,2	5,870	4 562	100 8

Die erste Columnne gibt den Druck des Gases in Centimetern, bei welchen der Reibungscoefficient bestimmt wurde.

Als Mittelwerthe ergeben sich aus den Beobachtungen folgende Zahlen:

t	λ	η'
19,0	0,003 583	0,000 079 15
70,1	4 558	100 7
100	5 315	117 6

Puluj findet folgende Werthe für η :

t	λ	η
16,2	0,009 851	0,000 076 4
16,2	9 595	75 9
17,5	9 558	75 6
17,3	9 583	75 8
16,5	Mittel	0,000 075 9

Seine Zahlen sind etwas kleiner als die meinigen. Betrachtet man jedoch die mancherlei Schwierigkeiten, die gerade bei Dämpfen viel stärker auftreten als bei Gasen, welche bei der Bestimmung des Reibungscoefficienten zu überwinden sind, so ist die Uebereinstimmung immerhin noch als eine genügende zu bezeichnen. Durch Einführung des Correctionsgliedes folgt nun aus meinen Beobachtungen:

$$\eta_{10} = 0,000 077 23, \quad \eta_{70} = 0,000 098 42, \quad \eta_{100} = 0,000 114 8.$$

1) O. Schumann, Wied. Ann. 12. p. 40. 1881.

Berechne ich aus diesen Zahlen die Temperaturfunction und setze den Ausdehnungscoefficienten gleich 0,004, so folgt:

$$\gamma = 0,00185.$$

Berechne ich rückwärts mit diesem Coefficienten den Reibungscoefficienten, so ergibt sich:

η beobachtet	η berechnet	t
0,000 077 23	0,000 076 56	19,0
98 42	99 51	70,1
114 8	114 6	100

$$\eta_0 = 0,000 068 94.$$

Es zeigt sich hier eine recht gute Uebereinstimmung der Formel mit der Beobachtung. Da γ etwa gleich der Hälfte des Ausdehnungscoefficienten für Luft ist, so wird der Reibungscoefficient sich angenähert mit $\frac{3}{2}$ ten Potenz der absoluten Temperatur ändern. Es würde dies Resultat mit den Schlüssen von Puluj, welche er aus seinen Beobachtungen für Aether zieht, nicht übereinstimmen. Puluj bestimmt den Temperaturcoefficienten nur vom Aetherdampf und findet, dass der Reibungscoefficient der absoluten Temperatur proportional sei.

Er benutzt aber nur das Temperaturintervall 7 bis 36°, was nach meinen Erfahrungen zu klein ist, um einigermaßen sichere Werthe aus der recht heiklen Bestimmung der Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur zu erlangen.

Transpirationsbeobachtungen mit Benzoldampf sind von Lothar Meyer und mir¹⁾ ausgeführt worden. Die damals benutzte Capillare war spiralig aufgerollt und ausserdem etwas conisch. Der erste Umstand muss einen elliptischen Querschnitt der Röhre zu Wege bringen; er wird also den Reibungscoefficienten vergrössern. In derselben Richtung wirkt auch der zweite Umstand. Das Resultat entsprach diesen Erwartungen, indem sich für η_0 0,000 188 ergab. Bei allen diesen Beobachtungen wirkte ausserdem noch ein zweiter Umstand mit. Es war nämlich nicht der Bedingung des

1) Lothar Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. 7. p. 497. 1879.

Poisseeuille'schen Gesetzes Rechnung getragen, dass nur kleine Druckdifferenzen angewendet wurden. Es betrugen vielmehr dieselben etwa 73 cm.

Bei der theoretischen Berechnung des Poisseuille'schen Gesetzes sind neben anderen Vernachlässigungen auch die Glieder, die das Quadrat der Geschwindigkeit enthalten, vernachlässigt worden. Da aber gerade diese bei grossen Druckdifferenzen vielleicht nicht ohne Einfluss sind, so müssen die Reibungscoefficienten zu gross ausfallen. Eine genäherte Rechnung lässt sich leicht ausführen.

Es ist nach O. E. Meyer:

$$\frac{dp}{dx} + \rho u \cdot \frac{du}{dx} = \eta \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right) \text{ und } \frac{d(\rho u)}{dx} = 0 = \rho \frac{du}{dx} + u \frac{d\rho}{dx},$$

$$\text{also: } \frac{du}{dx} = - \frac{u}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dx};$$

$$\text{mithin wird: } \frac{dp}{dx} - u^2 \frac{d\rho}{dx} = \eta \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right).$$

Führe ich hier das Boyle'sche Gesetz ein;

$$Kp = \rho, \text{ also: } \frac{d\rho}{dx} = K \frac{dp}{dx},$$

so wird aus obiger Gleichung nach Multiplication mit ρ :

$$\rho \frac{dp}{dx} (1 - Ku^2) = \eta \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right).$$

Diese Gleichung unterscheidet sich von der von O. E. Meyer aufgestellten nur durch Glied Ku^2 ; nehme ich, da es sich hier nur um ein Correctionsglied handelt, u^2 constant an, so folgt die transpirirte Masse:

$$M = \frac{\pi R^4 K}{16 \eta l} (p_1^2 - p_2^2) (1 - Ku^2).$$

Für u^2 ist jetzt ein mittlerer Werth einzuführen. Da:

$$u = \frac{M}{\pi R^2 \rho} \text{ und } \rho = K \frac{p_1 + p_2}{2} \text{ ist,}$$

$$\text{so wird: } u = \frac{M^2}{\pi R^3 (p_1 + p_2) K},$$

also mit Einsetzung des Werthes von M folgt:

$$Ku^2 = \frac{R^4 (p_1 - p_2)^2 K}{8^2 \eta^2 l^2} = K \left(\frac{R^2}{8 \eta l} \right)^2 (p_1 - p_2)^2,$$

mithin wird:

$$M = \frac{\pi R^4 D}{16 \eta l P} (p_1^2 - p_2^2) \left(1 - \frac{D}{P} \left(\frac{R^2}{8 \eta l} \right)^2 (p_1 - p_2)^2 \right).$$

Ist nun $p_1 - p_2$, wie bei diesen Versuchen, = 73, so wird:

$$Ku^2 = 0,006112 \text{ für } l = 140,4 \text{ und } R = 0,01664.$$

Hiernach müssen also sämmtliche Werthe um 0,6 Proc. zu gross ausfallen. Um diese Einflüsse möglichst zu eliminiren, setzt Lothar Meyer den Reibungscoefficienten der Luft als bekannt voraus und berechnet dann aus dem transpirirenden Volumen nach der Poisseuille'schen Formel die Dimensionen des Apparates.

Er wählt hier $\eta_0 = 0,000180$, was mit meinen Beobachtungen nicht übereinstimmt. Um deshalb einen Vergleich mit meinen Zahlen zu ermöglichen, sind die von ihm angegebenen Zahlen noch mit:

$$\frac{0,000168}{0,000180} = 0,9333$$

zu multipliciren.

Für 80° folgt aus seinen Beobachtungen $\eta = 0,000143$ multiplicirt mit 0,9333 wird $\eta_{80} = 0,0001335$. Aus meinen Beobachtungen würde folgen für:

$$\eta_{80} = 0,0001039.$$

Es ergibt also die Transpirationsmethode einen bedeutend grösseren Werth der Reibungscoefficienten für Dämpfe, als die Maxwell'sche Methode.

Ein zweiter Grund für diese Abweichung könnte darin liegen, dass die Anwendbarkeit des Boyle'schen Gesetzes für Dämpfe nicht mehr gestattet wäre.

Das Poisseuille'sche Gesetz hat vor Einführung der Boyle'schen Constanten die Form:

$$M = \frac{\pi R^4}{8 \eta l} \int_{p_u}^{p_o} \rho dp.$$

Nun ist für Dämpfe $\rho = D_1 \cdot \delta$ zu setzen, wo D_1 die Dichte des Dampfes bedeutet und δ die dieser entsprechende Dichte der Luft unter gleichem Druck und gleicher Temperatur. Für Luft lässt sich das Boyle'sche Gesetz einführen, und für D_1 setze ich $D + f(p)$, wo D die normale Dichte des

Dampfes, und $f(p)$ irgend eine Function von p bedeutet, dann wird:

$$\varrho = (D + f(p)) K_{\text{Luft}} \cdot p \quad \text{und:}$$

$$\int \varrho dp = K_{\text{Luft}} \left\{ D \int p dp + \int f(p) \cdot p dp \right\} = K_{\text{Dampf}} \left\{ \frac{p_0^2 - p_u^2}{2} + \int p \frac{f(p) dp}{D} \right\}.$$

Setze ich $\int p f(p) dp = J$, so folgt:

$$M = \frac{\pi R^4}{16 \eta l} K_{\text{Dampf}} (p_0^2 - p_u^2) \left\{ 1 + \frac{2J}{D(p_0^2 - p_u^2)} \right\}.$$

Jetzt ist:

$$M = v_0 \varrho_0 = v_0 \left(K_{\text{Dampf}} \cdot p_0 + \frac{p_0 f(p_0)}{D} \right),$$

also wird:

$$\eta = \frac{\pi R^4 (p_0^2 - p_u^2)}{16 l v_0 p_0} \cdot \frac{1 + \frac{2J}{D(p_0^2 - p_u^2)}}{1 + \frac{f(p_0)}{D}}.$$

Um hierin den Werth von J zu bestimmen, trage ich auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem $p \cdot f(p)$ als Ordinaten die zugehörigen Drucke als Abscissen ab, dann schliesst die durch Verbindung der Schnittpunkte erhaltene Curve mit der Abscissenaxe und der letzten Ordinate eine Fläche ein, deren Grösse gleich J ist. Die letzte Ordinate ist $p_0 f(p_0)$. Zur Bestimmung von $f(p)$ verwende ich die Beobachtungen von P. Schoop¹⁾. Er findet folgende Zahlen:

Benzol bei 82,6° und $D = 2,8990$.

p	D_1	ϱ	$f(p)$	$p f(p)$
18,45	2,7029	0,000 651 8	0,0039	0,072
24,50	2,7126	0 868 8	0,0136	0,333
35,87	2,7333	1 280 4	0,0349	1,230
71,21	2,7570	2 564 0	0,0580	4,180

Die letzten drei Columnen sind von mir aus seinen Zahlen berechnet. Der Inhalt der Fläche J ergibt sich nun leicht durch Summation der zwischen den in gleichen Abständen h gezogenen Ordinaten O nach der Formel:

$$J = h \left(\frac{1}{2} O_n + O_1 + O_2 + \dots + O_{n-1} \right) = 127,20;$$

ferner $f(p_0) = 0,0568$.

1) P. Schoop, Die Aenderung der Dampfdichten bei variablem Druck und variabler Temperatur. Inaug.-Dissert. Tübingen, 1890. p. 33; auch Wied. Ann. 12. p. 550. 1881.

Daraus folgt:

$$\eta = \frac{\pi R^4 (p_0^2 - p_u^2)}{16 l v_0 p_0} \cdot \frac{1,017}{1,021}$$

Es ist mithin das ohne diese Correction gefundene η mit 0,996 zu multipliciren. Die Vergrößerung, welche die Vernachlässigung der Abweichungen vom Boyle'schen Gesetze bei der Berechnung des Reibungscoefficienten hervorbringt, beträgt also nur 0,4 Proc. Es würden also beide Vernachlässigungen zusammen den Reibungscoefficient um 1 Proc. erhöhen. Es reichen also diese Erklärungsversuche bei weitem nicht hin, um die sehr bedeutenden Abweichungen beider Methoden voneinander zu erklären.

Sämmtliche Correctionen zusammen betragen also:

$$7\frac{1}{2} \text{ Proc., mithin } \eta = \eta' \cdot 0,924.$$

Der Grund der durch diese Correction nicht erklärten Abweichung ist vielmehr, meiner Ansicht nach, in demselben Umstande zu suchen, den ich zur Erklärung in der entgegengesetzten Abweichung für Luft bei 100° benutzt habe. Es wird auch hier die Oberflächencondensation eine bedeutende Rolle spielen, und da, wie wohl sicher anzunehmen ist, dieselbe für Dämpfe viel grösser sein wird als für Luft, so muss sie so wirken, als ob der Radius der Röhre verkleinert würde, mithin muss der Reibungscoefficient zu gross gefunden werden.

Es wären hier noch Versuche zu erwähnen, welche von L. Meyer über den Einfluss des Gegendruckes auf die Transpirationszeit angestellt wurden. Er findet, dass der Reibungscoefficient bei grossem p_2 scheinbar bedeutend abnimmt, und erklärt dies daraus, dass sich der Dampf bei grösserem Drucke in der Röhre nicht mehr vollständig expandiren kann.

Es ist dies wohl so aufzufassen, dass der Dampf Flüssigkeitstheilchen mit sich reisst oder Molekeln enthält, welche ein höheres Molekulargewicht besitzen, als der einfachen Molekel entsprechen würde. Es wird in diesem Falle die transpirirte Masse zu gross ausfallen, mithin der Reibungscoefficient zu klein. Dass diese Erklärung mit dem Experi-

ment sehr gut übereinstimmt, dass der Grund also nicht in einer Abnahme der reibenden Kräfte zu suchen ist, geht sowohl aus den Beobachtungen von Puluj über gesättigten Aetherdampf als auch aus den meinigen über den gesättigten Dampf von Ameisensäuremethylester hervor, die ich im nächsten Abschnitt mittheilen werde. Die Schwingungsmethode gibt für beide Dämpfe ein ganz schwaches Zunehmen des Reibungscoefficienten mit der Annäherung des Dampfes an den Zustand der Sättigung, mithin kann die mittelst der Transpiration beobachtete Abnahme der Wahrheit nicht entsprechen.

2. Ameisensäuremethylester.

P	t	τ	λ	η
6,51	19,0	5,848	0,004 285	0,000 094 88
6,49	19,1	5,848	4 238	93 79
6,46	19,2	5,848	4 240	93 83
16,54	22,0	5,848	4 248	94 00
16,34	19,3	5,850	4 236	93 70
16,30	19,4	5,849	4 272	94 52
26,65	19,5	5,851	4 226	93 47
26,53	19,6	5,851	4 281	94 69
26,80	21,4	5,851	4 281	94 67
37,47	21,8	5,851	4 281	94 68
46,37	21,8	5,853	4 318	95 48
21,96	96	5,875	6 207	0,000 137 4
24,12	100	5,875	6 207	138 8
24,25	100	5,875	6 252	138 4

Aus den obigen Zahlen folgt zunächst, dass auch für Dämpfe der Reibungscoefficient unabhängig vom Druck ist. Die Sättigung des Dampfes tritt für $21,4^\circ$ bei einem Druck von 50,1 cm ein. Es ist also der Zustand der Sättigung bei der letzten Beobachtung unter gewöhnlicher Temperatur nahe erreicht worden. Hier ist in der That ein grösserer Reibungscoefficient gefunden worden.

Die Gastheorie ergibt nun für η die Formel:

$$\eta = \frac{m\Omega}{8\sqrt{2}\cdot\sigma^2};$$

da $p = (\pi/8)Nm\Omega^2$ ist, so folgt:

$$\eta = \frac{V\pi}{4\sqrt{\pi}\cdot\sigma^2} \sqrt{\frac{p}{N}}.$$

Bestände nun der Grund der Abweichung vom Boyle'schen Gesetz darin, dass nur ein Zusammenballen zweier Molekeln zu einer stattfindet, so müsste die Wirkungssphäre σ zunehmen. Die Anzahl der Theilchen N bleibt aber, sobald man keine Vermehrung der Cohäsion annimmt, gemäss der Avogadro'schen Regel dieselbe. Zugleich wird aber \sqrt{m} grösser, sodass je nachdem der erste oder der zweite Einfluss überwiegt, der Reibungscoefficient kleiner oder grösser werden kann. Da nun aber wohl kaum anzunehmen ist, dass bei einer Zusammenlagerung zweier Molekeln σ^2 ein schwächeres Wachsthum zeigt als \sqrt{m} , so muss das Erstere überwiegen, also der Reibungscoefficient kleiner werden.

Nimmt man jedoch eine Zunahme der Cohäsion an, sobald ein Dampf von dem gasigen in den gesättigten Zustand übergeht, so gilt die obige Formel nicht mehr. Es treten dann ausser den aus der kinetischen Energie der Molekeln herrührenden Reibungskräfte auch noch die Cohäsionskräfte einer Bewegung hindernd entgegen. Es muss also hiernach der Reibungscoefficient grösser werden. Der wirkliche Zustand bei gesättigten Dämpfen wird sich wahrscheinlich aus beiden Vorgängen zusammensetzen. Es scheint diese letztere Annahme die Thatsachen am besten zu erklären, da schon in geringer Entfernung vom Druck der Sättigung die Formeln für den Gaszustand die Beobachtungen auszudrücken im Stande sind.

Eine ähnliche Beobachtungsreihe ist von Puluj mit Aetherdampf ausgeführt worden. Er findet keine Aenderung des Reibungscoefficienten mit der Annäherung des Dampfes an den Zustand der Sättigung. Es würden sich also für Aether bei den von ihm benutzten Temperaturen beide Einflüsse das Gleichgewicht halten.

Als Temperaturcoefficient der Wirkungssphäre ergibt sich aus meinen Beobachtungen:

$$\begin{aligned} \text{da } \eta'_{20} &= 0,000\,094\,25 & \text{corrig. } \eta_{20} &= 0,000\,092\,28 \\ \text{und } \eta'_{100} &= 0,000\,138\,6 & \text{,, } \eta_{100} &= 0,000\,135\,2 \\ & & \gamma &= 0,00174. \end{aligned}$$

Nach der Transpirationsmethode ist von Lothar Meyer und mir folgender Werth bestimmt:

$$\eta_{32,3} = 0,000177,$$

also auch hier gibt die Transpirationsmethode einen bedeutend zu grossen Werth.

3. Propylacetat.

P	t	τ	λ	η'
1,78	14,5°	5,861	0,003422	0,00007555
—	15,0	5,861	3421	7553
—	15,4	5,862	3424	7557
6,62	77,4	5,870	4401	9727
—	77,8	5,870	4408	9741
—	78,0	5,871	4430	7789
9,01	100	5,876	5087	0,0001126
—	100	5,876	5067	1122
—	100	5,874	5081	1125

Daraus folgen die Mittelwerthe:

t	λ	η' (Maxwell)	η (corr.)
15,0°	0,003422	0,00007555	0,00007429
77,8	4413	9752	9589
100	5078	1124	1096

$$\gamma = 0,00151.$$

4. Methylisobutyrat.

P	t	τ	λ	η'
2,36	13,7°	5,859	-0,003461	0,00007646
—	14,0	5,859	3478	7673
—	14,4	5,860	3477	7678
13,83	100	5,876	5199	0,00011506
—	100	5,875	5083	11513
—	100	5,875	5198	11506
11,45	65,5	5,865	4635	1025
—	65,5	5,865	4634	1025
—	65,5	5,866	4597	1017

mithin sind die Mittelwerthe:

t	λ	η' (Maxwell)	η (corr.)
24,0°	0,003470	0,00007666	0,00007536
65,5	4622	0,0001022	9986
100	5160	1151	1122

$$\gamma = 0,00167.$$

5. Aethylpropionat.

P	t	τ	λ	η'
2,15	15,8°	5,858	0,003 434	0,000 075 85
"	16,5	5,858	3 469	76 69
"	99,8	5,870	0,005 357	118 6
"	100	5,870	5 405	119 8
"	68,5	5,856	0,004 881	108 1
"	68,7	5,863	4 871	107 8

daraus folgen die Mittelwerthe:

t	λ	η' (Maxwell)	η (corr.)
16,1	0,003 451	0,000 076 27	0,000 074 99
99,9	5 881	119 2	116 1
68,6	4 876	108 0	105 4

$$\gamma = 0,00225.$$

6. Isobutylformiat.

P	t	τ	λ	η'
"	99,8°	5,870	0,005 282	0,000 117 0
"	99,9	5,869	5 289	117 2
"	100	5,870	5 308	117 6
2,64	17,4	5,855	0,003 823	034 55
"	17,7	5,856	3 823	84 50
"	18,1	5,856	3 829	84 61
"	63,4	5,860	0,004 463	98 80
"	63,5	5,862	4 503	99 66
"	63,8	5,862	4 508	99 77

hieraus folgen die Mittelwerthe:

t	λ	η' (Maxwell)	η (corr.)
17,7	0,003 825	0,000 084 55	0,000 083 01
63,6	4 491	99 41	97 21
99,9	5 293	0,000 117 3	11 42

$$\gamma = 0,00109.$$

7. Isobutylacetat.

P	t	τ	λ	η'
1,22	15,9°	5,845	0,003 517	0,000 077 91
"	16,0	5,849	3 513	77 69
1,10	16,3	5,848	3 511	77 67
"	100	5,864	5 193	115 2
"	100	5,865	5 180	114 8

hieraus folgen die Mittelwerthe:

t	λ	η (Maxwell)	η (corr.)
16,1	0,003 514	0,000 077 76	0,000 076 40
100	5 186	0,000 115 0	112 0

$$\gamma = 0,00160.$$

VIII. Resultate der Beobachtungen mit Dämpfen.

Stelle ich zunächst die Temperaturcoefficienten der Ester zusammen, so ergeben sich folgende Zahlen:

C_2	Ameisensäuremethylester . . .	174
C_3	Essigsäurepropylester . . .	151
C_3	Isobuttersäuremethylester . . .	167
C_3	Propionsäureäthylester . . .	225
C_3	Ameisensäureisobutylester . . .	109
C_3	Essigsäureisobutylester . . .	160

Mittel = 164

Ein Steigen der Coëfficienten mit dem Molekulargewicht ist nicht zu beobachten. Es werden daher höchst wahrscheinlich sämtliche Ester denselben Temperaturcoëfficienten haben, sodass für dieselben allgemein zu setzen wäre:

$$\eta_t = \eta_0 \sqrt{1 + 0,004 t (1 + 0,00164 t)^3}.$$

Dass die Temperaturcoëfficienten keine bessere Uebereinstimmung zeigen, liegt darin, dass jeder Fehler in der Bestimmung des Reibungscoëfficienten sich im Temperaturcoëfficienten etwa verzehnfachen kann. Es zeigen deshalb die obigen Zahlen immerhin noch eine genügende Uebereinstimmung.

Berechne ich jetzt aus der obigen Formel die Reibungscoëfficienten der Ester für 0° und nehme aus den erhaltenen Zahlen das Mittel, so werde ich Zahlen erhalten, die der Wahrheit sehr nahe kommen dürften. Aus denselben lassen sich dann die Reibungsconstanten für jede beliebige Temperatur folgern. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen stelle ich mit den nach der Transpirationsmethode von Lothar Meyer und mir gefundenen Werthen in folgender Tabelle zusammen.

Name	η_0 (Schwingung)	η_t (Schwingung)	η_t Transpiration	t	Transpiration corr. 0,924 $\cdot \eta'$
Ameisensaures Methyl	0,000 083 80	0,000 098 2	0,000 177	32,3	0,000 164
Ameisensaures Isobutyl	71 39	113 4	172	97,9	159
Essigsaures Propyl . .	68 55	110 4	160 5	100,9	148
Propionsaures Aethyl .	70 79	112 8	155	98,3	143
Isobuttersaures Methyl	70 11	108 6	152	92,0	141
Essigsaures Isobutyl .	70 10	117 6	155	116,3	143

Die Temperaturen, bei denen die Transpirationsbeobachtungen ausgeführt wurden, sind sehr nahe correspondirende Temperaturen bei einem Drucke von 760 mm Quecksilber.

Vergleicht man die nach der Maxwell'schen Methode gefundenen Zahlen mit den nach der Transpirationsmethode gefundenen Werthen, so sieht man, dass letztere sämmtlich bedeutend grösser ausgefallen sind. Aber nicht allein hierin findet sich ein Unterschied, sondern auch in den relativen Werthen der Reibungsconstanten. Während die transpirirte Masse mit dem Molekulargewicht zunimmt, wird doch der Reibungscoefficient grösser. Es werden sich also die Ergebnisse beider Methoden mit steigendem Molekulargewicht einander nähern.

Vergleicht man die Reibungscoefficienten der isomeren Ester miteinander, so finden sich dieselben Regelmässigkeiten bei beiden Methoden. Im allgemeinen steigt der Reibungscoefficient mit grösserem Alkoholradical. Der Ester der Isobuttersäure zeigt eine kleinere Reibung.

Ich werde jetzt noch aus den in der letzten Tabelle angegebenen Zahlen und aus der Molekulargeschwindigkeit Ω , für die Temperatur des Siedepunktes und für einen Druck von 760 mm Quecksilber, die für die Gastheorie wichtigen Constanten berechnen, und zwar die Weglänge $L = \eta / 0,318 \rho \Omega$ und den Gesamtquerschnitt aller in 1 ccm enthaltenen Molekeln $Q = 1/4 \sqrt{2} L$. Die folgende Tabelle (p. 50) gibt die erhaltenen Resultate.

Die Zahlen zeigen, dass die Weglänge sich nur sehr unbedeutend mit dem Molekulargewicht verändert. Sie nimmt, wie es auch alle bisherigen Beobachtungen ergeben haben, mit wachsendem Molekulargewicht ab, scheint sich aber sehr

bald einer constanten Grenze zu nähern. Ganz ähnlich verhält sich Q . Dasselbe erreicht für Isobuttersäuremethylester den grössten Werth. Es scheint also die chemische Constitution von grossem Einfluss auf Q zu sein.

Name	δ	$L \cdot 10^6$	Q
Ameisensaures Methyl . . .	32680	3906	45260
Ameisensaures Isobutyl . . .	27640	3828	46190
Essigsaures Propyl . . .	27680	3724	47470
Propionsaures Aethyl . . .	27680	3787	46690
Isobuttersaures Methyl . . .	27440	3627	48740
Essigsaures Isobutyl . . .	26580	3815	46350

Um eine Vergleichung dieser Resultate mit den nach einer anderen Methode gewonnenen Beziehungen der Weglängen zu ermöglichen, benutze ich die von Stefan¹⁾ angegebene Beziehung zwischen den Weglängen und den Lichtbrechungscoefficienten der Gase. Da aber leider für die von mir untersuchten Ester der Brechungsindex nicht bestimmt ist, so musste ich denselben aus den Long'schen²⁾ Beobachtungen der flüssigen Ester mittelst der Lorenz'schen³⁾ Formel $(n^2 + 1)/(n^2 + 2) \cdot 1/d = \text{Const.}$ berechnen.

Die hierzu nöthigen Dichten der Dämpfe berechnete ich nach der von Lothar Meyer und mir schon früher benutzten Formel:

$$d = \frac{0,001293 \cdot M(1 + 0,004(t + 20))}{23,87(1 + 0,003665t)(1 + 0,004t)},$$

die folgende Tabelle gibt die benutzten Zahlen und die erhaltenen Resultate.

Name	n (flüssig)	Dichte der Flüssigk.	Dichte des Dampfes	n Dampf	t	$L \cdot 10^6$
Methylformiat . . .	1,3462	0,9798	0,002518	1,0010	32,3	3906
Methylisobutyrat . . .	1,3824	0,8860	8615	1,0042	92,0	3627
Aethylpropionat . . .	1,3866	0,8959	3550	1,0032	98,3	3787
Isobutylformiat . . .	1,3884	0,8677	3555	1,0015	97,9	3828
Isobutylpropionat . . .	1,3992	0,8732	4072	1,0018	136,8	—
Propylvalerat . . .	1,4086	0,8634	4304	1,0020	155,9	—
Amylisobutyrat . . .	1,4036	0,8553	4591	1,0021	163,8	—

1) Stefan, Wien. Ber. 65. 2. Abth. 1872.

2) Long, Sill. Journ. 21. p. 297. 1881. Beibl. 5. p. 576. 1881.

3) Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 77. 1880.

Die Rechnung ist ausgeführt für correspondirende Temperaturen bei einem Drucke von 760 mm Quecksilber.

Vergleicht man die Weglänge mit dem Brechungsindex, so findet man durchgängig die Puluj'sche¹⁾ Modification der Stephan'sche Beziehung, dass je grösser die Weglänge ist, um so kleiner der Brechungscoefficient wird. Es geht die Uebereinstimmung aber noch weiter, denn auch bei letzteren zeigt sich wie bei den Weglängen, dass die chemische Constitution von grösserem Einfluss ist als das Molekulargewicht. Es gewinnt durch das Verhalten der Brechungsindices, dass sie mit wachsendem Molekulargewicht nur wenig zunehmen, meine Behauptung, dass die Weglängen mit wachsendem Molekulargewicht sich rasch einer constanten Grenze nähern, sehr an Wahrscheinlichkeit.

Schliesslich berechne ich noch, nach der von Lothar Meyer²⁾ gegebenen Formel, die Molekularvolumina der Ester.

Es ist:

$$v = \frac{1}{\eta} \sqrt[3]{\frac{M \Omega}{\pi}}$$

Für zwei verschiedene Gase folgt daraus:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt[3]{\left[\frac{M_1(1 + \alpha t_1)}{M_2(1 + \alpha t_2)}\right]^3} \sqrt[3]{\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^3}$$

Setzt man hierin die für Schwefligsäureanhydrid gefundenen Werthe³⁾ ein:

$$V_2 = 43,9, \quad M_2 = 63,90, \quad t_2 = -8^{\circ},$$

so folgt:

$$V = 0,000\,002\,81 \left(\frac{M(1 + \alpha' t)}{\eta^3} \right)^{3/4}$$

1) Wiener Anz. 1878. p. 140. S. a. E. Wiedemann, Wied. Ann. 5. p. 142. 1878.

2) Lothar Meyer, Lieb. Ann. S. B. 5. p. 129. 1867. Wied. Ann. 7. p. 497. 1879.

3) Siehe L. Meyer u. O. Schumann, Wied. Ann. 13. p. 17. 1881. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXIII.

Name	v berechnet	nach Kopp	Aus der Transpir.
Ameisensaures Methyl . .	68,14	64	30,2
Essigsaures Propyl . . .	100,3	130	61,6
Isobuttersaures Methyl . .	100,7	"	65,4
Propionsaures Aethyl . . .	96,65	"	64,9
Ameisensaures Isobutyl . .	95,66	"	55,0
Essigsaures Isobutyl . . .	103,8	152	74,9

Die in der ersten Columnne enthaltenen Zahlen stimmen ihrem absoluten Werthe nach besser mit den Kopp'schen überein als die aus der Transpiration gefundenen. Während nun aber die letzteren Zahlen in einem constanten Verhältniss zu den Kopp'schen bei wechselndem Molekulargewicht stehen, weichen die aus Schwingungsbeobachtungen berechneten mit steigendem Molekulargewicht immer mehr von denselben ab.

Es scheint demnach obige Formel auf Dämpfe mit grossem Molekulargewicht nicht mehr anwendbar zu sein. Der Grund hierfür würde wohl in der Annahme zu suchen sein, dass die Cohäsion eines Gases oder Dampfes mit dem Molekulargewicht zunimmt. Es widerspricht diese Annahme auch durchaus nicht den Thatsachen; so ergibt sich aus den Zahlen von P. Schoop¹⁾, dass die Abweichungen von der normalen Dichte mit wachsendem Molekulargewicht grösser werden.

Es ist für Ameisensäuremethylester bei 34°

$$\text{für } P = 72,2, \quad D = 2,0980,$$

$$\text{,, } P = 31,5, \quad D = 2,0567,$$

also für eine Abnahme des Druckes um 40,7 wird D um 0,0413 kleiner. Ferner ist für Ameisensäurepropylester bei 80,15°

$$\text{für } P = 70,0, \quad D = 3,0597,$$

$$\text{,, } P = 30,1, \quad D = 3,0017,$$

mithin für eine Abnahme des Druckes um 39,9 wird D um 0,0580 kleiner. Die Abweichungen von der normalen Dampf-

1) l. c. p. 560 u. 565.

dichte werden also mit steigendem Molekulargewicht grösser. Es muss also auch die Cohäsion mit dem Molekulargewichte zunehmen.

Fasse ich noch einmal kurz die Resultate meiner Arbeit zusammen, so lassen sich dieselben in folgenden Sätzen wiedergeben:

1) Die Maxwell'sche Formel gibt bei verschiedener Anordnung des Versuches Werthe für den Reibungscoefficienten, welche grössere Abweichungen voneinander zeigen als den Beobachtungsfehlern entsprechen würde, besonders ist dies bei höherer Temperatur der Fall.

2) Man kann durch Anbringung eines Correctionsgliedes an die Maxwell'sche Formel Zahlen erhalten, welche unter sich und bei gewöhnlicher Temperatur auch mit der Transpirationsmethode recht gute Uebereinstimmung zeigen.

3) Die Transpirationsmethode gibt bei Gasen infolge der Adsorption bei höherer Temperatur zu grosse Werthe des Reibungscoefficienten. Bei Dämpfen sind die Werthe aus demselben Grunde zu klein.

4) Die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten von der Temperatur nimmt mit derselben zu.

5) Die Reibungscoefficienten aller von mir untersuchten Dämpfe haben nahezu dieselbe Temperaturfunction.

6) Die von Puluj gegebene Beziehung zwischen Weglänge und Brechungsindex trifft für Dämpfe homologer Ester bei correspondirenden Temperaturen zu.

Phys. Cabinet der Univ. Breslau, im Juni 1884.

II. Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichtes solcher Flüssigkeiten, deren Existenz an das Vorhandensein hoher Drucke gebunden ist; von Adolf Blümcke.

(Aus dem physikalischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 3—8.)

Bei allen bisher befolgten Methoden zur Untersuchung des specifischen Gewichtes, resp. der Volumenänderungen von Flüssigkeiten¹⁾, welche Gase absorbirt enthalten, handelt es sich nur um solche Mengen der betreffenden Gase, welche von der Flüssigkeit unter dem Druck einer Atmosphäre aufgenommen werden können. Alle diese Methoden werden unbrauchbar, wenn das Bestehen der Lösung nur unter hohen Drucken möglich ist.

Ich glaube, dass die im Folgenden von mir angegebene Methode bis zu beliebigen hohen Drucken anwendbar ist, ohne dabei an Genauigkeit und Sicherheit den übrigen nachzustehen.

Der Haupttheil des dabei in Verwendung kommenden Apparates besteht aus einer einem Gewichtsmanometer ähnelnden Vorrichtung: einem aus Glas hergestellten Schwimmer, dessen Gestalt im Verlaufe der Versuche etwas modificirt wurde. Der in Fig. 3 abgebildete bestand aus einer im Durchmesser 6 cm starken Hohlkugel *A*, von 0,33 mm Wandstärke, an welche vorn zwei Arme *B* und der zum Befestigen des Spiegels *S* dienende Halter *D* angesetzt sind. Die Arme *B* sind mit Oesen versehen, welche zur Aufnahme einer Axe *C* dienen, um welche der Schwimmer drehbar ist. Das hinten angesetzte cylindrische, oben geschlossene Rohr *E*

1) Bergmann, *Opuscula Chemica et Physica*. 1. p. 9; Schwed. Abhandl. 35. p. 170. — P. Thomson, *A Treatise on Chemistry*. — Deicke, *Pogg. Ann.* 109. p. 156. 1860. — S. von Wroblewsky, *Wied. Ann.* 2. p. 481. 1877. — Mackenzie u. Nichols, *Wied. Ann.* 3. p. 134. 1878. — Nichols u. Weber, *Phil. Mag.* (5) 11. p. 113. 1881. — Ångström, *Wied. Ann.* 15. p. 297. 1882. — Bunsen, *Gasometr. Methoden*.

nimmt eine Quantität Quecksilber auf, welche nöthig ist, um dem Schwimmer in der nicht gashaltigen Flüssigkeit eine nahezu horizontale Lage zu geben. Der in Fig. 4 abgebildete Schwimmer hat statt der Kugel ein cylindrisches Rohr *A* von 2 cm Durchmesser und 3 cm Länge; die Arme *B* sind unten angesetzt. *E* ist 4 cm lang. Die Wandstärke der hohlen Theile ist 1 mm. Die Axe *C* wird getragen von einer gabelförmigen Stütze, welche auf einem kleinen Metallklotz von trapezförmigem Querschnitt befestigt ist, welcher in eine Nute des zur Aufnahme des Schwimmers dienenden, aus Rothmetall gegossenen Rohres *R* (Fig. 5) eingepasst ist. Das Rohr *R* erlitt ebenso, wie der Schwimmer, eine Aenderung; das in Fig. 5 dargestellte war 20 cm lang und hatte 12 cm Durchmesser; die Wandstärke war 18 mm. An den Stirnenden war es durch Spiegelglasplatten *T* verschlossen, welche mittelst der Ringe *Q*, die durch je sechs Schrauben angezogen werden konnten, fest gegen das Rohr gepresst wurden.

Als Dichtungsmaterial zwischen *Q*, *R* und *T* dienten Kautschukringe mit Hanfeinlagen. Ausser dem Schwimmer enthielt *R* noch zwei Thermometer, die vorn und hinten vor den Glasplatten befestigt waren, und ein Luftmanometer mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, dessen Rohr 1,5 m lang und spiralförmig aufgewickelt war.

Oben auf dem Rohr war eine Druckpumpe angebracht, welche zum Einpressen von Wasser diente; unten mündete ein durch einen Hahn verschliessbares Kupferrohr von 1 mm Wandstärke und 4 mm äusserem Durchmesser, welches mit einer Natterer'schen Pumpe in Verbindung stand; ausserdem hatte *R* noch einen verschliessbaren Abfluss zum Entfernen der Lösung.

Das zweite Rohr unterschied sich dadurch vom ersten, dass es hinten durch eine Metallplatte geschlossen war; seine Länge betrug 10 cm; sein Durchmesser 6 cm; die Wandstärke 2 cm. Die Wasserpumpe befand sich nicht auf dem Rohr selbst, sondern auf einem besonderen Tisch und war in derselben Weise mit *R* verbunden, wie die Natterer'sche Pumpe.

Im Rohr war nur ein Thermometer vor der Glasplatte angebracht.

Das Manometer befand sich nicht mehr im Rohr (Fig. 6), sondern ausserhalb; es bestand aus einem geraden, mit einer Millimetertheilung versehenen Glasrohr von bürettenartiger Form; der enge Theil hatte eine Länge von 50 cm, der weite Theil ein solches Volumen, dass das ganze ein Rohr von 600 cm repräsentirte. Das Glasrohr war in eine axial durchbohrte Schraube gekittet, mittelst der es in den Deckel des eisernen Gefässes *G*, welches hinreichend mit Quecksilber gefüllt war, eingeschraubt werden konnte. Die Verbindung des Manometers mit dem Rohr *R* war die gleiche wie die der Pumpen.

Die Befestigung der Verbindungsrohre geschah in bekannter Weise mit Ueberfangmutter, die mit geölten Leder- ringen gedichtet wurden. Die Spiralform des Manometer- rohres wurde deswegen aufgegeben, weil bei plötzlichem Nachlassen des Druckes der Quecksilberfaden jedesmal zer- riss, was zu höchst unliebsamen Störungen führte.

Der Hauptgrund, warum ich die Dimensionen des Roh- res *R* verkleinerte, lag im Verhalten der Glasplatten.

Soviel mir bekannt, existirt über die Bruchfestigkeit von Glasplatten nur eine Arbeit von Schwering¹⁾, welche das merkwürdige Resultat ergibt, dass die Bruchfestigkeit von viereckigen, in der Mitte belasteten und an den Enden unterstützten Glasplatten mit wachsender Dicke bis zu einer gewissen Grenze abnimmt. Bei den von mir ange- wendeten kreisförmigen, 14 cm Durchmesser habenden, auf einer Fläche von 12 cm Durchmesser gepressten eingespann- ten Platten zeigte sich, dass dieselben einen um so stärkeren Druck aushielten, je dicker sie waren; die Pressung geschah mit Wasser. Es zersprangen:

Platten von 3—4 mm Dicke	bei 4—5 atm.
„ „ 8 mm ca. „	„ 8—9 atm.
„ „ 15 mm „	„ 22—23 atm.

Allerdings muss ich bemerken, dass die Platten von

1) Schwering, Dingl. Journ. 236. p. 210. 1880.

verschiedenen Glassorten verfertigt waren. Interessant waren die Sprungfiguren der Platten; bei gleichmässiger Einspannung bildeten die Risse einen Stern von grosser Regelmässigkeit, dessen Mittelpunkt mit dem der Platte zusammenfiel. (Fig. 7_a). Wurden eine oder zwei nebeneinander liegende Schrauben fester angezogen, als die übrigen, so wurde der Mittelpunkt des Sternes nach dieser Richtung verlegt. (Fig. 7_b und 7_c).

Bei Fig. 7_a waren zwei überspringende Schrauben fester angezogen, bei Fig. 7_b zwei an den Enden eines Durchmessers liegende.

Ausserdem kam eine Reihe von unregelmässigen Figuren vor, die wohl von Fehlern im Material herrührten.

Auf eine eingehendere Beschäftigung mit diesem Gegenstande konnte ich mich nicht einlassen, da ich sonst von meiner eigentlichen Aufgabe abgeführt worden wäre.

Beim zweiten Apparate verwendete ich nur eine einzige Glasplatte von 2 cm Dicke, die während der ganzen Dauer der Versuche aushielt und mehrmals bis auf 80 atm. gepresst wurde.

Bei der Ausführung der Versuche, die sich auf Wasser und Kohlensäure erstreckten, stand das Rohr *R*, welches auf einem kleinen eisernen Gestell angebracht war, auf einer starken Holzunterlage von 30 cm Höhe, die durch Schrauben auf einem Tisch befestigt war. Das Rohr war umgeben mit einem Kasten aus Zinkblech, dessen vordere Wand eine kreisförmige Oeffnung besass, durch welche man in das Innere des Rohres sehen konnte. Dieser Kasten diente dazu, das Rohr mit einer Eisumhüllung zu versehen.

In einer Entfernung von 80 cm ca. vor dem Spiegel des Schwimmers befand sich ein Fernrohr mit senkrecht stehender Scala. Fig. 8 zeigt die ganze Anordnung von oben gesehen.

Vor Beginn der Versuche wurden die Schwimmer geachtet, d. h. die Abhängigkeit ihrer Einstellungen von dem specifischen Gewicht der umgebenden Flüssigkeit mittelst Fernrohr und Scala ermittelt. Hierzu dienten Kochsalzlösungen von bekanntem specifischen Gewicht, welches mit

dem Pyknometer bestimmt wurde. Die wegen der Druck- und Temperaturschwankungen anzubringenden Correctionen wurden in destillirtem Wasser untersucht.

Welcher Grad von Genauigkeit mit diesen Instrumenten erreicht werden kann, erhellt aus nachstehenden Tabellen:

Schwimmer Nr. I. Fig. 3.

Scalenth. theil	Spec. Gew. bei 18°	Für 1 Selth. ändert sich d. sp. Gew. um
0	1,00000	—
1,3	1,00122	0,00094
5,7	1,00540	0,00093
6,1	1,00577	0,00095
12,3	1,01169	0,00095
13,8	1,01310	0,00095
17,1	1,01600	0,00093

Correctur für:

20 atm. 0,2 Scalenth.

1° C. zw. 18 u. 20° = 0,1 Scalenth.

1° C. zw. 3 u. 5° unmerklich.

Schwimmer Nr. II. Fig. 4.

Scalenth. theil	Spec. Gew. bei 18°	Für 1 Selth. ändert sich d. sp. Gew. um
0	1,00000	—
1,8	1,00707	0,00393
3,0	1,01180	0,00393
5,7	1,02215	0,00396

Correctur für Druck und Temperatur unmerklich.

Schwimmer Nr. III. Fig. 4.

Scalenth. theil	Spec. Gew. bei 18°	Für 1 Selth. ändert sich d. sp. Gew. um
0	1,00000	—
8,7	1,00941	0,00140
16,7	1,02354	0,00141

Correctur für 60 atm. 0,1 Scalentheile;

„ „ Temperatur unmerklich.

Die Grösse eines Scalentheiles betrug 20 mm.

Es sind also die Aenderungen in den specifischen Gewichten denjenigen der Scalenausschläge direct proportional. Dass die Correcturen für die beiden letzten Schwimmer verschwindend sind, hat seinen Grund in der bedeutend grösseren Wandstärke und dem geringeren Volumen. Es ist übrigens nicht ganz einfach, passende Schwimmer zu erhalten; da dieselben ziemlich mühsam herzustellen sind, so kommt es nur zu leicht vor, dass die angegebenen Dimensionen vom Glasbläser nicht inne gehalten werden, wodurch dieselben theils zu grosse, theils zu geringe Empfindlichkeit erhalten.

Was die Spiegel anlangt, so verwendete ich Platinspiegel, da sich bei allen übrigen Sorten die Belegung beim Pressen abblätterte. Befestigt wurden die Spiegel am Halter mit Siegellack.

Nachdem die Schwimmer geaicht waren, bestand die Ausführung der Versuche darin, dass durch die Natterer'sche Pumpe eine Quantität über concentrirte Schwefelsäure getrockneter Kohlensäure, welche aus Marmor und Salzsäure erzeugt wurde, in das Rohr *R* gepumpt wurde. Die genaue, bei 0° und 760 mm Barometerstand gemessene Menge derselben wurde nach der von Clausius¹⁾ aus den Versuchen Andrews berechneten Formel bestimmt:

$$P = \frac{T \cdot 0,008\ 688}{v - 0,000\ 848} - \frac{2,0985}{T(v + 0,000\ 977)^2},$$

zu welchem Zwecke ich mir eine die Temperaturen 0–20° C. umfassende, bis zu den Verflüssigungsdrucken reichende Tabelle anlegte.

Dabei wurde noch die Voraussetzung gemacht, dass die Formel auch für niedere Temperaturen, als sie Andrews anwandte (6° C.) gültig sei, und dass der Einfluss der allenfalls im Rohr vorhandenen Wasserdämpfe verschwindend sei.

In das mit Kohlensäure gefüllte Rohr wurde alsdann aus einer mit einer Theilung versehenen Flasche destillirtes Wasser eingepumpt. Um dabei die Absorption möglichst gross zu machen, wurde der Wasserstrahl durch eine äusserst feine Oeffnung eingespritzt, welche so angebracht war, dass der Strahl in einer Entfernung von ungefähr 2 mm vom obersten Theile des Rohres dasselbe der ganzen Länge nach durchsetzen musste. Nach dem Einpumpen von je 100 ccm Wasser wurden Druck und Temperatur abgelesen, aus diesen und dem nicht mit Wasser gefüllten Volumen des Rohres die nicht absorbirte Kohlensäuremenge berechnet, womit dann sofort der Gehalt der Lösung bekannt war.

Das Einpumpen wurde so lange fortgesetzt, bis der Schwimmer ganz bedeckt war.

Ein Ansetzen von Gasblasen an den Schwimmer wird

1) Clausius, Wied. Ann. 9. p. 337. 1860.

leicht vermieden, wenn das Einpumpen recht ruhig geschieht, sodass die Flüssigkeit im Rohr nicht durch den Strahl in zu heftige Bewegung versetzt wird.

Die Lösungen wurden einmal bei der Zimmertemperatur (18–20°), dann bei einer Temperatur zwischen 2 und 5° C. hergestellt; um letztere zu erhalten, wurde das Rohr *R* mit groben Eisstücken bedeckt und das einzupumpende Wasser vorher auf nahe 2° C. abgekühlt; ich vermied absichtlich die Temperatur 0°, da dabei leicht Bildung des Hydrates eintrat. Das spezifische Gewicht des Wassers wurde dabei jedesmal = 1 gesetzt.

Ich glaube am deutlichsten die Brauchbarkeit der Methode darthun zu können, indem ich sämtliche Resultate mittheile:

I. Versuchsreihe.

Vol. CO ₂ auf 1 Vol. H ₂ O	Anfangs- druck	Enddruck	Temp. im Mittel	Spec. Gewicht	Schwimmer Nr. I.
1,4	2,5	4,1	18,1	1,00059	
1,7	3,1	4,7	19,1	1,00067	
2,1	3,3	5,4	18,5	1,00083	
2,3	3,6	5,3	18,6	1,00089	
2,3	3,8	5,7	19,7	1,00091	
2,5	4,3	6,1	19,2	1,00096	
2,8	4,5	6,0	17,6	1,00107	
2,8	4,7	6,4	20,3	1,00112	
2,9	5,0	6,7	19,6	1,00121	
3,2	5,4	7,5	18,4	1,00150	
3,7	5,8	8,2	18,0	1,00167	
3,6	5,9	8,1	19,5	1,00180	
4,0	5,9	8,0	17,5	1,00181	
4,1	6,3	8,4	18,6	1,00191	
5,0	7,5	10,3	18,4	1,00228	
5,2	8,1	11,6	18,4	1,00227	
5,7	8,6	12,5	18,2	1,00233	
6,1	9,4	14,3	18,1	1,00256	
7,0	10,1	15,6	19,5	1,00288	
7,5	11,2	17,4	18,6	1,00276	
7,7	12,3	17,1	19,1	1,00296	
9,0	14,1	18,7	19,3	1,00372	
9,5	15,0	18,6	18,8	1,00397	
10,0	16,1	18,9	20,4	1,00426	
10,3	16,2	18,4	18,8	1,00372	
10,9	16,7	19,5	20,5	1,00419	
10,5	17,0	19,4	19,1	1,00448	
11,1	18,0	20,3	19,8	1,00459	
11,2	18,1	20,2	19,5	1,00450	

Vol. CO ₂ auf 1 Vol. H ₂ O	Anfangs- druck	Enddruck	Temp. im Mittel	Spec. Gewicht	
12,3	17,7	30,3	18,7	1,0048	Schwimmer Nr. II.
12,7	20,5	31,1	20,0	1,0052	
13,1	21,1	30,9	19,4	1,0056	
13,0	22,0	30,8	18,6	1,0054	
13,8	22,4	31,3	18,7	1,0058	
14,7	23,0	32,0	19,2	1,0062	
15,3	23,3	31,9	18,4	1,0063	
16,8	23,7	31,7	19,3	1,0064	
20,4	24,5	32,1	18,0	1,0072	
20,7	25,3	32,1	18,1	1,0080	
21,0	25,6	32,3	18,2	1,0080	Schwimmer Nr. III.
20,3	25,1	32,3	18,1	1,00792	
22,4	26,5	39,2	18,1	1,00810	
23,1	27,1	43,6	19,3	1,00847	
24,7	29,3	46,3	17,9	1,00913	
25,3	31,5	48,7	19,4	1,01013	
28,0	33,7	53,6	18,2	1,01088	
28,1	33,8	53,8	18,5	1,01074	
28,4	33,9	54,1	19,3	1,01074	
28,6	34,1	54,5	18,6	1,01065	

II. Versuchsreihe.

1,6	2,5	2,1	2,7	1,00065	Schwimmer Nr. I.
1,6	2,5	2,2	2,6	1,00069	
1,8	2,7	2,0	2,8	1,00075	
4,7	5,3	4,9	3,0	1,00218	
5,3	5,9	5,7	2,9	1,00225	
7,8	7,9	8,1	3,0	1,00330	
10,7	10,9	11,1	2,8	1,00451	
12,5	13,0	13,6	3,7	1,00481	
12,8	13,5	13,9	4,3	1,00493	
13,3	14,1	14,2	2,7	1,00530	Schwimmer Nr. II.
14,0	14,5	14,9	3,8	1,00539	
14,7	15,0	15,5	2,8	1,00567	
15,3	15,5	16,2	4,3	1,00580	
15,5	16,0	16,8	3,9	1,00591	
16,4	17,1	18,0	2,6	1,00571	
16,6	17,5	18,6	4,5	1,00613	
20,3	21,1	25,1	4,0	1,00792	
21,1	22,3	26,3	3,5	1,00809	
24,5	26,3	30,1	3,1	1,01012	Schwimmer Nr. II.
24,7	26,5	30,4	2,8	1,00928	
25,2	27,0	31,5	3,4	1,00974	
25,4	27,5	31,4	3,1	1,00962	
32,0	32,3	36,6	4,5	1,01170	
32,6	33,1	36,7	3,7	1,01165	
33,4	34,3	36,6	3,1	1,01181	
34,6	35,9	36,8	4,5	1,01253	
34,1	35,7	36,9	4,3	1,01236	

Ich konnte keine stärkere Absorption erzwingen, da ich nothgedrungen vom Verflüssigungsdruck fern bleiben musste.

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung der Zahlen eine gute; die Hauptfehlerquellen dürften in den Temperaturschwankungen und in der Schwierigkeit des Manometerablesens bestehen; das Quecksilber desselben ist nämlich wegen der beständig stattfindenden Absorption und der durch das Comprimiren verursachten Wärmeerzeugung in einem beständigen Beben begriffen.

Ich habe aus den Druckänderungen vor und nach dem Einpumpen keine Gesetzmässigkeit ersehen können; im allgemeinen ist die Absorption um so stärker, je grösser der Anfangsdruck ist; von Einfluss ist dabei auch die Grösse der Einspritzöffnung und die Art des Einpumpens; bei heftigem, schnellem Pumpen erhielt ich eine bedeutend geringere Absorption, wahrscheinlich, weil das Wasser beim Durchpressen durch die enge Oeffnung eine zu grosse Reibung erlitt und dadurch erwärmt wurde.

Beachtenswerth ist noch, dass bei der zweiten Versuchsreihe bei den niederen Drucken der Enddruck kleiner ist, als der Anfangsdruck; es ist das leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass für diese Verhältnisse die Absorptionscoëfficienten grösser, als in den anderen Fällen sind.

Der grösseren Uebersichtlichkeit wegen gebe ich in folgenden Tabellen die absorbirten Volumina nur von je fünf zu fünf an; die Zahlen erhielt ich durch graphische Interpolation aus den beiden Versuchsreihen.

I. Temperatur 18–20° Druck nicht über 55 atm.		II. Temperatur 2–5° Druck nicht über 37 atm.	
Vol. CO ₂ auf 1 Vol. H ₂ O	Spec. Gewicht	Vol. CO ₂ auf 1 Vol. H ₂ O	Spec. Gewicht
0	1,0000	0	1,0000
5	1,0021	5	1,0022
10	1,0042	10	1,0042
15	1,0058	15	1,0059
20	1,0077	20	1,0077
25	1,0096	25	1,0095
28	1,0107	30	1,0112
		34	1,0124

Berechnet man aus den specifischen Gewichten die Volumina nach der Formel:

$$V = \frac{P}{S} = \frac{1 + n \cdot 0,001\,965}{S},$$

worin n die Anzahl der absorbirten Volumina, 0,001 965 das Gewicht in Grammen eines bei 0° und 760 mm Barometerstand unter 45° geographischer Breite gemessenen Cubikcentimeters Kohlensäure, S das specifische, P das absolute Gewicht der Lösung bedeutet, so folgt:

I.		II.	
Vol. CO ₂ auf 1 Vol. H ₂ O	Vol. der Lösung	Vol. CO ₂ auf 1 Vol. H ₂ O	Vol. der Lösung
0	1 + 0	0	1
5	1 + 5 · 0,00154	5	1 + 5 · 0,00152
10	1 + 10 · 0,00154	10	1 + 10 · 0,00154
15	1 + 15 · 0,00163	15	1 + 15 · 0,00163
20	1 + 20 · 0,00157	20	1 + 20 · 0,00157
25	1 + 25 · 0,00156	25	1 + 25 · 0,00157
28	1 + 28 · 0,00156	30	1 + 30 · 0,00157
		34	1 + 34 · 0,00158
$V = 1 + n \cdot 0,001\,567$		$V = 1 + n \cdot 0,001\,569$	

Man kann demnach das specifische Gewicht berechnen innerhalb des Intervalles von 2 bis 20° C. nach der Formel:

$$S = \frac{1 + n \cdot 0,001\,965}{1 + n \cdot 0,001\,568}.$$

Ferner folgt aus der letzten Tabelle, dass die Volumenzunahme des Wassers beim Absorbiren von Kohlensäure der aufgenommenen Gasmenge direct proportional gesetzt werden kann, wobei allerdings die Compressibilität der Flüssigkeit durch den Druck vernachlässigt ist. Nach den bisherigen Untersuchungen über die Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten hat dieses Resultat nichts Ueberraschendes. Die von anderen Beobachtern gefundenen Werthe für die Volumenzunahme des unter dem Drucke einer Atmosphäre gesättigten kohlensauren Wassers sind für ein aufgenommenes Volumen berechnet:

Bergmann . . .	0,00175 bei 2° C.
v. Wroblewsky	0,00206 bei 9—12°.
Ångström . .	0,00125
Mackenzie und	0,00130 bei 2°
Nichols	0,00138 bei 18°.

Eine bessere Uebereinstimmung ist bei der Kleinheit der Grössen und der Schwierigkeit der Messung kaum zu erwarten.

Was die übersättigten Lösungen anbetrifft, so gelang es mir, hier und da durch sehr behutsames Nachlassen des Druckes Lösungen mit vier bis fünf Volumen Kohlensäure zu übersättigen, wobei sich das specifische Gewicht nicht merklich änderte; allein eingehendere Versuche konnte ich darüber nicht anstellen.

Die vorliegenden Versuchsergebnisse scheinen mir nicht geeignet zu sein, darüber zu entscheiden, ob die Kohlensäure im Wasser als Gas oder als Flüssigkeit auftritt; dass dieselbe eine ausserordentliche Volumenverringering erleidet, ist kein Beweis dafür, sie als flüssig anzusehen, wenn man bedenkt, dass nach Andrews¹⁾ der kritische Punkt erniedrigt wird, wenn man ein Gas mit einem anderen oder den Dämpfen einer Flüssigkeit mischt. Dagegen muss man auf der anderen Seite wieder zugeben, dass die Kohlensäure im Wasser durchaus nicht mehr dem Mariotte'schen Gesetz, resp. der Modification desselben gemäss der Clausius'schen Formel folgt.

Die Annahme, dass die Kohlensäure im Wasser als Flüssigkeit zu betrachten ist, wird am meisten durch das Verhalten der übersättigten Lösungen unterstützt, welche ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten mit solchen Flüssigkeiten zeigen, welche über ihren Siedepunkt erhitzt sind.

Es könnte auf den ersten Blick den Anschein haben, als ob die oben beschriebene Methode keiner allgemeinen Anwendung fähig sei, da man nicht über die Verflüssigungs-

1) Andrews, Phil. Trans. 1869. p. 575; 1876. p. 421.

drucke hinausgehen darf, wenn man die Gase mit dem Manometer messen will, dass man also nicht mehr Gas zum Absorbiren bringen kann, als die dem Verflüssigungsdruck entsprechende Menge. Letzteres geht aber sehr einfach, wenn man nicht die Flüssigkeit in das Gas einpresst, sondern umgekehrt verfährt. Zu dem Ende wird das Gas in ein Rohr von bekanntem Volumen, welches mit einem Manometer verbunden ist, eingepumpt. Die genau gemessene Flüssigkeit befindet sich in einem zweiten Rohr, welches mit dem ersten durch ein absperrbares Verbindungsrohr zusammenhängt. Nach Bestimmung der eingepumpten Gasmenge stellt man die Communication zwischen beiden Röhren her, ein Theil des Gases strömt über und wird absorbtirt; hört die Absorption auf, so sperrt man wieder ab und wiederholt die ganze Procedur.

Man kann das Gas vor dem Ueberströmen vor dem Verflüssigen bewahren, indem man es auf einer Temperatur erhält, bei welcher es sich bei den in Anwendung kommenden Drucken noch nicht verflüssigt. Bei der Kohlensäure z. B. würde es keine übermässigen Schwierigkeiten bieten, die Temperatur über der kritischen zu erhalten, sodass eine Messung derselben mit dem Manometer immer möglich ist.

Handelt es sich um ein Gas, dessen Flüssigkeit sich mit der anderen beliebig mischen lässt, z. B. um Alkohol und Kohlensäure, so kann man das Gas vorher in Flaschen condensiren, durch Wägung die Menge bestimmen, jene dann zweckentsprechend mit dem Hauptrohr verbinden und die Mischung vor sich gehen lassen.

Weitere Versuche über den Gegenstand behalte ich mir vor.

Am Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. W. v. Beetz, für das überaus freundliche Entgegenkommen und Wohlwollen, ohne welches mir die Ausführung dieser Arbeit unmöglich gewesen wäre, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

III. *Ueber die Verdichtung der Kohlensäure an Glasflächen und ihre Diffusion durch Fettschichten;*
von H. Kayser.

R. Bunsen hat Ende vorigen Jahres eine Abhandlung¹⁾ über die Verdichtung der Kohlensäure veröffentlicht, deren Resultate in allen Beziehungen sowohl unseren übrigen Kenntnissen über die Verdichtung der Gase, als auch speciell meinen Untersuchungen über diesen Gegenstand widersprechen. Die Widersprüche sind folgende:

1) Die übrigen Beobachter fanden, dass die Verdichtung rasch ihr Maximum erreicht, mit Ausnahme der Fälle, wo chemische Wirkung mit ins Spiel kommt; — Bunsen findet, dass die Verdichtung noch nach drei Jahren andauert, und schreibt die gegentheilige Angabe seiner Vorgänger unvollständiger Beobachtung zu.

2) Die früheren Beobachter fanden, dass Druckerhöhung eine Vermehrung der Adsorption herbeiführt; — nach Bunsen sind Druckänderungen ohne Einfluss.

3) Die früheren Beobachter fanden, dass durch Temperaturerhöhung eine Loslösung der verdichteten Gase bewirkt wird, und gerade darauf beruhten die von den meisten angewandten Untersuchungsmethoden, sowie eine ganze Anzahl praktischer Anwendungen. — Bunsen dagegen findet, dass die Verdichtung mit steigender Temperatur zunimmt.

4) Die Größenordnung der verdichteten Gasmasse bei den früheren Beobachtern und bei Bunsen ist eine ganz verschiedene. Während für gewöhnlich die von Glas verdichtete Gasmasse nach Zehnteln von Cubikcentimetern rechnet, oder höchstens einzelne Cubikcentimeter erreicht, beträgt sie bei Bunsen für ebenso grosse Flächen 70 ccm und mehr.

Da somit der Verlauf, die Größenordnung und die Bedingungen der von Bunsen beobachteten Erscheinung im directen Gegensatz zu den Erscheinungen der Gasadsorption stehen und auch theoretisch mit letzterem absolut nicht in

1) R. Bunsen, Wied. Ann. 20. p. 545—560. 1883.

Einklang zu bringen sind, so schien es mir nicht zweifelhaft, dass Bunsen eben gar keine reine Adsorptionserscheinung beobachtet habe, sondern irgend etwas anderes daneben, welches die Gesetze der Adsorption verdeckte, und es handelte sich nur darum, aufzufinden, was dies andere gewesen sei. Eine nähere Durchsicht der Bunsen'schen Versuchsanordnung zeigte als eine mögliche und jedenfalls von Einfluss gewesene Fehlerquelle drei Schliffstücke, durch deren Fettdichtung Diffusion eintreten muss; nur war nicht bekannt, wie gross der Einfluss einer solchen Fehlerquelle sein könne. In einer kurzen Notiz¹⁾ veröffentlichte ich daher eine Versuchsreihe über die Grössenordnung der auf diese Weise durch Diffusion verschwindenden Gasmenge, und es schien mir, dass dieselbe genüge, um Bunsen's auffallende Resultate zum grössten Theil zu erklären. Ich fügte hinzu, dass dann die Diffusion vom Drucke nur wenig beeinflusst werden dürfe, dagegen mit der Temperatur steigen müsse, was beides mir wahrscheinlich sei.

In einer darauf erfolgten Erwiderung²⁾ sucht Bunsen meinen Einwand gegen die Gültigkeit seiner Resultate für Adsorption, sowie meine Anschauungen über die Diffusion der Kohlensäure durch Fett zu widerlegen. Vor allem aber publicirt er einen neuen Versuch, der in einem Apparat ohne Schliffstellen angestellt ist, bei dem also jene Diffusion nicht stattfinden konnte, und der doch die früheren Resultate im wesentlichen wieder zeigt.

Ich will zunächst bei der Verdichtung der Kohlensäure an Glas stehen bleiben und daher die Besprechung der Bemerkungen Bunsen's über meine Diffusionserklärung für das Ende vorliegender Abhandlung aufsparen.

Bunsen's neuer Versuch ist in der Weise angestellt, dass durch das mit Glasfäden gefüllte Gefäss erst trockene Luft hindurchgeht, dann ein Strom Kohlensäure und nun das Gefäss zugeschmolzen wird. Nach einigen Stunden ist die erste Ablesung gemacht, und von da an erst rechnet Bunsen die Verdichtung. Es fand sich, dass nach einem

1) H. Kayser, Wied. Ann. 21. p. 495—498. 1884.

2) R. Bunsen, Wied. Ann. 22. p. 145—152. 1884.

Tage 4,6 ccm, nach zehn Tagen etwa 21 ccm, nach 20 Tagen etwa 30 ccm, nach 30 Tagen 39 ccm Gas verschwunden sind, wobei der Druck sich von 709 mm auf 573 mm verringert hat. Es zeigt sich also in der That auch hier ein lang andauerndes Verschwinden von Gas in grosser Menge; ferner zeigt der Versuch, dass bei höherer Temperatur das Gas etwas schneller verschwindet. Wenn dagegen Bunsen auch aus diesem Versuche den Schluss zieht¹⁾, dass bei Abnahme des Druckes eine Loslösung von verdichtetem Gase nicht stattfindet, so bemerke ich, dass ein solcher Schluss nicht statthaft ist; denn die Druckabnahme ist nur durch das Verschwinden von Gas — nach Bunsen's Ansicht durch Verdichtung — hervorgebracht, und das Gas kann doch durch zunehmende Verdichtung sich nicht selbst wieder zur Loslösung bringen, sondern es tritt vorher ein Gleichgewichtszustand ein.

Es bleiben aber auch nach diesem Versuche, wo von Diffusion nicht die Rede sein kann, die besprochenen Widersprüche 1, 3 und 4 zwischen Bunsen's Beobachtungen und denen seiner Vorgänger bestehen, ohne dass ich eine Erklärung für den Widerspruch zu geben wüsste. Ich sehe nur einen Umstand, der einen Unterschied in Bunsen's und meinen Beobachtungen hervorgerufen haben könnte, und das ist folgender: Während ich vor Zulassung des Gases zum Glase letzteres stets durch Erhitzen und Auspumpen möglichst frei von verdichteten Gasen zu machen suchte, thut Bunsen das nicht; es wäre nun möglich, dass die Kohlensäure nur langsam die verdichtete Luft verdrängt und ersetzt, und da mehr Kohlensäure verdichtet wird, als Luft, so könnte nach Bunsen's Methode längere Zeit hindurch das Volumen des freien Gases abnehmen.

Um diese Frage aufzuklären, habe ich von neuem Versuche über die Verdichtung der Kohlensäure an Glas angestellt, und zwar aus nachher zu erwähnendem Grunde an zwei Glassorten. Zunächst benutzte ich dieselben Glasfäden, die mir früher gedient hatten; ich verfuhr jedoch genau in derselben Weise wie Bunsen, nur in einem Apparate, der dem früher von mir benutzten ähnlich war. Es wurde wäh-

1) l. c. p. 151.

rend 24 Stunden auf 200° erhitzte trockene Luft durch das Gefäss mit den Fäden geleitet, dann während weiteren 20 Stunden kalte trockene Luft, und endlich während sechs Stunden trockene Kohlensäure; dann wurde das Zuleitungsrohr abgeschmolzen. Die Glasoberfläche betrug etwa 10 qm.

Die Beobachtung ergab folgende Tabelle, wo die erste Spalte die Zeit in Tagen, die zweite den Druck in Millimetern Quecksilber, die dritte die Temperatur in Centigraden, die vierte das verdichtete Volumen, reducirt auf 0° und 760 mm in Cubikcentimetern angibt.

Zeit	0	1,7	4,7	9,7	13,7	15,7	17,7	19,7
Druck	616,9	612,0	616,9	604,7	605,4	605,4	605,9	606,4
Temp.	20,8	20,2	23,5	17,4	18	18,3	18,6	18,9
Volumen	0	1,2	1,8	2,3	2,4	2,5	2,5	2,5

Die Tabelle zeigt, dass hier in der That die Verdichtung längere Zeit andauert; aber sie ist doch nach 15 Tagen vollendet, und die Menge des verdichteten Gases entspricht nicht annähernd Bunsen's Resultaten.

Mit demselben Glase hatte ich früher Versuche nach meiner Methode gemacht und stets eine sehr rasche Vollendung der Verdichtung auch bei Kohlensäure bemerkt. Deshalb habe ich damit Versuche nach meiner Methode nicht von neuem ausgeführt; dagegen schien es mir wichtig, die Versuche mit einem anderen Glase fortzuführen, weil sich dadurch zeigen musste, ob meine Resultate etwa von der bestimmten Glassorte, Thüringer Glas, bedingt waren.¹⁾ Ich nahm daher käufliche Glaswolle, nach Angabe des Verkäufers aus böhmischem Glase bestehend. Die Oberfläche wird etwa 3 qm betragen haben.

Da ich hiermit auch den Einfluss von Druck und Temperatur auf Verdichtung untersuchen wollte, so gab ich dem Apparat die in nebenstehender Skizze gezeichnete Form: *A* ist eine mit der Glaswolle gefüllte Kugel, welche durch die enge Röhre *B* mit einer zweiten Kugel *C* verbunden ist. Daran schliesst sich ein U-förmiges Rohr *D*, welches unten einen Hahn zum Auslassen des Quecksilbers besitzt. An *D*

1) Das Glas enthält in Proc.: K_2O 10,2; Na_2O 10,7; SiO_2 69,5; CaO 9,2, daneben Spuren von Eisen, Mangan, Magnesia, Thonerde, Zinn.

ist nach links ein Seitenröhrchen angeblasen, welches zur Luftpumpe, resp. zum Gasometer führt und nach der Füllung abgeschmolzen ist; rechts ist in *D* ein Glasrohr eingefügt, der während des Auspumpens geschlossen wird. Während der Versuche taucht Ballon *A* in ein Bad von der gewünschten constanten Temperatur. Bei niedrigen Drucken steht das Quecksilber im linken Schenkel unterhalb *C*, für hohen Druck wird auch *C* mit Quecksilber gefüllt, sodass die ganze Gasmasse sich in *A* befindet. Bei niedrigem Druck ist somit ein grosser Theil des Gases in Kugel *C*, welche sich in Luft befindet, und deren Temperatur daher nicht so genau zu bestimmen ist, woraus sich ein grösserer Beobachtungsfehler ergibt. — Der ganze Apparat war mit grösster Sorgfalt calibrirt. Durch dreitägiges Erhitzen und Auspumpen wurde das Glas luftfrei gemacht, dann Kohlensäure eingelassen und zugeschmolzen.

Es wurde bei den Versuchen stets bestimmt, wieviel freies Gas im Apparat vorhanden war, und es wurden vier Versuchsreihen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen ausgeführt.

I. Die erste Versuchsreihe war hauptsächlich dazu bestimmt, über den zeitlichen Verlauf der Adsorption zu entscheiden, und daher über 40 Tage ausgedehnt. Die erste Ablesung wurde zwei Stunden nach Zuschmelzen des Apparates gemacht, und es scheint dabei die Temperatur noch nicht ganz constant gewesen zu sein. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, in welcher die erste Reihe wieder die Zeit in Tagen angibt, die zweite und dritte Druck und Temperatur des Glases, die vierte die Menge des freien Gases in Cubikcentimetern, reducirt auf 0° und 760 mm.

Zeit	0,08	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	40,0
Druck	661,2	662,4	662,4	661,7	661,9	662,4	662,4	661,8	662,1	659,6
Temp.	17,55	17,98	17,79	17,98	17,60	17,87	17,68	17,85	17,88	17,20
Vol.	390,5	391,1	390,8	390,8	390,8	391,0	390,7	390,9	390,8	390,8

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass bereits zwei Stunden nach der Füllung die Verdichtung vollendet war. Der Mittelwerth der Beobachtungen in den ersten vier Tagen ist 390,82 ccm; die Abweichungen werden, wie schon gesagt, dadurch erklärt, dass die Temperatur der etwa 190 ccm fassenden Kugel *C* nicht so genau bestimmt werden konnte. Nach 40 Tagen ergab sich genau derselbe Werth, sodass in der ganzen Zwischenzeit keine weitere Verdichtung eingetreten ist. Die Temperatur war in der ganzen langen Zeit dadurch constant gehalten worden, dass die Kugel *A* sich in einem grösseren Gefäss befand, durch welches dauernd Leitungswasser floss.

Durch diesen Versuch ist aufs neue bewiesen, dass die Adsorption unter normalen Verhältnissen in sehr kurzer Zeit vollendet ist, und ich habe mich bei den folgenden Versuchen, welche den Einfluss von Druck und Temperatur zeigen sollen, auf Ablesung in den ersten Tagen beschränkt.

II. Es wurde nun durch Zugiessen von Quecksilber das gesammte Gas nach *A* geschafft, und es ergaben sich folgende Beobachtungen:

Zeit	Druck	Temp.	Volumen
0,5	1084,8	17,01	389,67
1,5	1084,3	16,90	389,65

Es ist also durch die Druckerhöhung von 660 auf 1080 mm bei gleicher Temperatur wie bei I die freie Gasmenge um 1,1 ccm kleiner geworden, diese Menge also mehr verdichtet, und zweitens war diese Verdichtung schon nach 0,5 Tagen erreicht.

III. Darauf wurde wieder Quecksilber ausgelassen, dafür aber die Kugel *A* mit Eis umgeben. Es fand sich:

Zeit	Druck	Temp.	Volumen
0,5	635,8	0	390,6
1,0	635,6	0	390,6

Der Vergleich mit I zeigt erstens, dass durch Temperaturverringern von 17 auf 0° die freie Gasmenge um 0,2 ccm

kleiner geworden, diese Menge also mehr verdichtet ist, und zweitens, dass diese Verdichtung bereits nach 0,5 Tagen vollendet war. Der Vergleich mit II zeigt, dass durch die Druckverminderung sich sofort ein Theil des verdichtet gewesenen Gases losgelöst hat.

IV. Durch Einfüllen von Quecksilber wurde wieder der höhere Druck hergestellt, während A in Eis blieb, und folgende Resultate erhalten:

Zeit	Druck	Temp.	Volumen
0,3	1023,7	0	389,20
1,0	1023,7	0	389,21

Es zeigt wieder ein Vergleich mit II, dass entsprechend der Temperaturerniedrigung 0,5 ccm Gas mehr verdichtet sind, trotzdem der Druck etwas niedriger war, und ein Vergleich mit III, dass, entsprechend der Druckerhöhung, die verdichtete Menge zugenommen hat um 1,4 ccm. Ebenso zeigt sich wieder, dass die Verdichtung nach acht Stunden dieselbe Grösse hatte, wie nach 24 Stunden.

Ein schliessliches Zurückgehen auf 660 mm Druck und 17° ergab ein Gasvolumen von 390,9 ccm, sodass während der Versuche keinerlei Gasverluste eingetreten sind.

Die Gesamtheit dieser Resultate ergibt, wie mir scheint, in unwiderlegbarer Weise folgende Gesetze für die Verdichtung der Kohlensäure an Glasflächen:

1) Die Verdichtung ist in sehr kurzer Zeit nach dem Einlassen des Gases vollendet, wenn die Glasflächen gasfrei waren, soweit sich das durch hohe Temperatur und kleinen Druck erreichen lässt. Sind dagegen schwächer verdichtbare Gase am Glase condensirt, so werden dieselben allmählich von der Kohlensäure verdrängt.

2) Die verdichtete Gasmenge nimmt mit steigendem Drucke zu, mit fallendem Drucke ab.

3) Die verdichtete Gasmenge nimmt mit sinkender Temperatur zu, mit steigender Temperatur ab.

Es haben sich also auch für Kohlensäure genau dieselben Thatsachen ergeben, die ich früher durch zahlreiche Versuche

für andere Gase messend verfolgt habe, und die vor mir schon durch eine ganze Anzahl von Forschern qualitativ festgestellt worden waren. Dieselben sind auch für höhere Drucke in einer mir erst in diesen Tagen durch die Beiblätter bekannt gewordenen Arbeit von Pfeiffer¹⁾ gefunden worden.

Um so räthselhafter erscheint es, dass Bunsen allein unter allen Beobachtern in jeder Beziehung das Gegentheil gefunden hat. Aber so viel scheint mir sicher zu sein — und auf diese Feststellung allein kommt es mir an —, dass eben wegen der Verschiedenheit der Gesetze Bunsen keine reine Adsorptionerscheinung beobachtet haben kann, wie er glaubt; es müssen vielmehr irgend welche anderen Gasverluste von viel grösserem Betrage die Adsorption völlig verdeckt haben. Welcher Art dieselben sind, das zu errathen ist nicht möglich. Es scheint fast so, so unwahrscheinlich es auch sonst ist, als ob die von Bunsen benutzten Glasfäden zufällig von Kohlensäure zersetzt würden; denn wenn keine Möglichkeit zu einem Verschwinden von Gas auf physikalischem Wege vorhanden ist, so bleibt nur die zu einem Verschwinden auf chemischem Wege. Die Rechnung zeigt, dass die Bildung eines Ueberzuges von kohlensauren Salzen von nur 0,00001 mm Dicke genügen würde, um das Verschwinden der Kohlensäure auf chemischem Wege zu erklären. Jedenfalls zeigen, wie meine und die früheren Beobachtungen beweisen, die meisten Glassorten ein solches Verhalten nicht.

Ich muss nun noch auf Bunsen's Erwiderung auf meinen Einwand gegen die Richtigkeit seines ersten Versuches eingehen. Bunsen findet meine Annahme, dass in seinem ersten Versuche Diffusion die falschen Resultate hervorgebracht habe, vollkommen unhaltbar, weil in derselben Zeit, in welcher bei meinem Diffusionsversuch 2,44 ccm Kohlensäure verschwanden, bei Bunsen 20,37 ccm verschwunden seien.

Ich muss gestehen, dass mich dieses Missverständniss

¹⁾ E. W. R. Pfeiffer, Inaug.-Diss. Erlangen 1882. Beibl. 8. p. 630. 1884.

meiner Bemerkungen überrascht hat, da ich es wiederholt ausgesprochen habe, dass ich nur die lang andauernde Erscheinung, also speciell das Verschwinden des Gases noch im zweiten und dritten Jahre für Diffusion ansehe. Und da stimmt doch wohl die Grössenordnung sehr gut überein. Im Mittel verschwanden hier bei Bunsen im Jahre 13,5 ccm, in meinem Versuche dagegen 18 ccm. Wenn nun auch die Grösse der Schliffstellen bei meinem Apparat die des Bunsen'schen absichtlich übertraf — sie mag das Zwei- bis Dreifache gewesen sein —, so wird doch die Diffusion durch verschiedene Fettsorten erheblich verschieden sein. Es schien mir daher die Vermuthung durchaus nicht so unmöglich und unüberlegt, wie es Bunsen hinstellt, dass die sich aus meinem Versuch ergebende Zahl von 6 bis 9 ccm bei anderem Fett auf 13,5 ccm habe steigern können.

Ich hatte weiter gesagt, dass Bunsen's und meine Resultate zu zeigen schienen, dass die Diffusion mit der Temperatur zunehme, dagegen vom Drucke nur in geringem Grade beeinflusst werde. Bunsen erklärt nun beides für unrichtig, weil „die Absorptionscoëfficienten mit erhöhter Temperatur abnehmen“, und „man sich nicht erlauben dürfe, für einen ganz speciellen Fall ohne alle weitere Begründung ein Ausnahmegesetz — der geringe Einfluss des Druckes —, zu statuiren.“

Was zunächst den Einfluss der Temperatur betrifft, so scheint mir die Sache doch wesentlich anders zu liegen, als dass man statt der Gesetze der Diffusion einfach die der Absorption durch Flüssigkeiten supponiren könnte, wie es Bunsen thut. Der Name Diffusion ist nicht ganz bezeichnend, da unter demselben die verschiedensten Vorgänge verstanden werden; mitunter findet man für den hier vorliegenden Vorgang die Bezeichnung Penetration. Der Vorgang wird nämlich der sein, dass die das Gas berührende Fettschicht, oder im allgemeinen Flüssigkeitsschicht, sich gemäss den Absorptionsgesetzen mit dem Gase sättigt. Nun aber kommen ganz andere Fragen in Betracht, nämlich mit welcher Schnelligkeit die Gastheilchen sich durch die Flüssigkeit fortbewegen. Ist diese Geschwindigkeit

eine sehr kleine, so wird es offenbar für die an der anderen Seite der Flüssigkeitsschicht austretende Gasmenge, für das diffundirte Quantum, von geringem Belang sein, in welchem Grade die Flüssigkeitsabsorption an der ersten Grenzfläche stattfindet, weil letztere wahrscheinlich immer gesättigt sein wird, also mehr Gas enthalten wird, als fortgeführt werden kann. Die Menge des diffundirenden Gases wird danach im wesentlichen nur von der Geschwindigkeit des Gases in der Flüssigkeitsschicht abhängen, nicht von den Absorptionsgesetzen an der Grenzfläche. Dass nun diese Geschwindigkeit mit der Temperatur zunehmen müsse, schien und scheint mir selbstverständlich; dann muss aber auch die Diffusion zunehmen, und dies ist auch durch einen seitdem von mir angestellten Versuch bestätigt. Ich habe genau denselben Apparat¹⁾, mit dem ich den früheren Diffusionsversuch anstellte, benutzt, ebenso dasselbe Fett; dagegen wurden nun die Schliffstellen in ein Luftbad gesteckt, dessen Temperatur mittelst eines Thermostaten constant gehalten zwischen 47 und 51° schwankte. Während bei dem früheren Versuche bei einer mittleren Temperatur von 18° in 47 Tagen 2,44 ccm verschwanden, also im Jahre etwa 18 ccm, diffundirten bei der Temperatur von 49° in 26 Tagen 3,15 ccm, also im Jahre etwa 44 ccm. Die austretende Gasmenge hat sich also mehr als verdoppelt.

In ähnlicher Weise werden auch Druckänderungen hauptsächlich die Vorgänge an der Grenzschicht bedingen, aber nicht die der Penetration. Ich will selbstverständlich nicht behaupten, dass die Vorgänge an der Grenzschicht ganz ohne Einfluss auf die diffundirende Menge sei — ich habe auch nur von geringem Einfluss des Druckes gesprochen —, denn es wird wahrscheinlich einen gewissen Unterschied für die Geschwindigkeit machen, ob die Grenzschicht sehr stark mit Gas gesättigt ist, oder nicht, — aber immerhin sind diese Einflüsse nur secundärer Natur. Versuche über diese Verhältnisse liegen nur sehr sparsam vor und decken sich durchweg nicht ganz mit dem hier vorhandenen Falle. So

1) H. Kayser, Wied. Ann. 21. p. 495—496. 1884.

haben Marianini¹⁾ und Exner²⁾ mit sehr dünnen Flüssigkeitsschichten operirt, bei denen der Einfluss der Grenzschicht natürlich viel stärker hervortreten muss. Ich beabsichtige daher, einige Versuche auf diesem Gebiete anzustellen, welche die Geschwindigkeit der Gasbewegung in Flüssigkeiten unter verschiedenen Bedingungen des Druckes und der Temperatur zu messen gestatten.

Berlin, September 1884.

IV. *Untersuchungen über dielectricische Ladung und Leitung; von Wilhelm von Bezold.*

(Mit einigen Erweiterungen aus den Sitzungsber. d. k. bair. Acad. d. Wiss. vom 9. Febr. 1884.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 9–14.)

Die beiden im Nachstehenden veröffentlichten Abhandlungen sollen den Anfang bilden zu einer Reihe von Untersuchungen, welche ich über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand begonnen habe.

Da es sich hierbei theilweise um Wiederaufnahme älterer, infolge äusserer Umstände liegen gebliebener Arbeiten handelt, so wird man es natürlich finden, dass ich zunächst diese älteren Arbeiten einer Revision unterwerfe, um sie den inzwischen nicht unwesentlich geänderten Anschauungen anzupassen.

Ich wende mich deshalb in erster Linie zu einem Gegenstande, mit dem ich mich schon früher beschäftigt habe, nämlich zur Theorie des Electrophors:

1. Die Theorie des Electrophors unter Berücksichtigung der Dielectricitätsconstante des Kuchens.

In den Jahren 1870 und 1871 habe ich Untersuchungen veröffentlicht³⁾, welche die Wirkungsweise des Electrophors

1) Marianini, Ann. de chim. et de phys. (3) 9. p. 382–383. 1843.

2) Exner, Wien. Ber. 70. p. 465–501. 1874.

3) W. v. Bezold, Sitzungsber. d. k. bair. Acad. d. Wiss. 2. p. 134.

zum Gegenstande hatten, und zwar sowohl vom experimentellen als vom theoretischen Standpunkte aus.

Was die experimentelle Seite dieser Untersuchungen betrifft, so dürfte sie auch heute noch als einwurfsfrei zu betrachten und nur die Deutung einiger Versuche etwas zu modificiren sein. Dagegen leidet der theoretische Theil an einem Mangel, dessen Beseitigung ich für nothwendig halte, wenn auch die Endresultate dadurch qualitativ nicht geändert werden.

Man könnte zwar der Ansicht sein, dass dieser Mangel, abgesehen von den bahnbrechenden Arbeiten von Sir William Thomson, Maxwell und v. Helmholtz inzwischen durch die weiteren Untersuchungen von Boltzmann¹⁾, Clausius²⁾, James Moser³⁾, Villari⁴⁾, sowie von Villari und Righi⁵⁾, welche sich mit dieser Frage beschäftigten oder dieselbe wenigstens streiften, vollkommen erledigt sei.

Das ist, sofern man nur die Endresultate ins Auge fasst, in gewisser Hinsicht wirklich der Fall. Trotzdem schien mir die Veröffentlichung der im Folgenden enthaltenen Entwicklungen keineswegs überflüssig. Denn einerseits geben sie die Theorie des Electrophors doch noch vollständiger, und, wie mir scheint, wegen des engen Anschlusses an die ältere Green'sche Darstellung in besonders durchsichtiger Weise, andererseits war mir in den einleitenden Zeilen Gelegenheit geboten, die sogenannte „effective“ und „scheinbare“ Electricisirung eingehender zu besprechen und durch Diagramme zu erläutern, die das Verständniss dieser Begriffe besonders erleichtern dürften.

Ueberdies kann ich mich bei den späteren Untersuchungen

bis 153. 1870 u. 1. p. 18—28. 1871, ausführlicher in Pogg. Ann. 143. p. 52—87. 1871. Die letzterwähnte Abhandlung, von welcher ich keine Correctur zu lesen bekam, ist übrigens voll von Druckfehlern.

1) Boltzmann, Wien. Ber. (2) 67. p. 17—80. 1873.

2) Clausius, Die mech. Wärmetheorie. II. Aufl. 2. p. 62—97.

3) James Moser, Wien. Ber. (2) 83. p. 955—971. 1881.

4) Villari, Nuov. Cim. (3) 10. p. 69—72. 1881. — 11. p. 50—73. 1882.

5) Villari u. Righi, Nuov. Cim. 11. p. 42—44. 1882.

immer wieder auf diesen Abschnitt beziehen und erspare damit eine Einleitung, die ich doch unter allen Bedingungen in grösserer oder geringerer Ausführlichkeit hätte geben müssen. Ich wende mich deshalb zur Sache selbst und schicke nur einige Worte voraus, die sich auf das Verhältniss dieser neueren Untersuchungen zu meinen älteren beziehen.

Bei meinen früheren Arbeiten auf diesem Gebiete befand ich mich nämlich stets in jenem eigenthümlichen Zwiespalte zwischen Faraday's Anschauungen über die sogenannte electriche Fernwirkung und den bei den Mathematikern gebräuchlichen Vorstellungen, von welchem Maxwell in der Vorrede zu seinem Treatise so trefflich sagt, dass es den Anschein hatte, als stünden beide miteinander in Widerspruch, sodass keiner von der Sprache des anderen befreit war.

Indem ich mich hinsichtlich der Theorie der Condensatoren wesentlich auf dem von Green geschaffenen und dann von Beer und anderen festgehaltenen Boden bewegte, verfiel ich in den allen diesen Untersuchungen gemeinsamen Fehler der Unterschätzung der Rolle, welche die Isolatoren spielen. Ich glaubte, die ganze electriche Ladung und Leitung mit der Rückstandsbildung zusammenwerfen und als blosse Functionen der Zeit ansehen zu dürfen, denen man nur eine beschränkte Bedeutung beizumessen habe. Es schien mir deshalb vollkommen berechtigt, alle derartigen Fragen so zu behandeln, als habe man es nur mit Luft zu thun, und die Abänderungen, welche man bei Anwendung anderer Isolatoren an den Formeln anzubringen hat, als blosse Correctionsglieder zu betrachten.

Seitdem besonders durch die Arbeiten Sir William Thomson's und Maxwell's der obenerwähnte scheinbare Widerspruch zwischen den Anschauungen der Mathematiker und jenen Faraday's gehoben ist, muss natürlich die eben bezeichnete Auffassung fallen, und wurde dies für mich die Veranlassung, meine älteren Untersuchungen auf diesem Gebiete wieder aufzunehmen und sie mit den neuen Anschauungen in Einklang zu bringen.

Dabei mag übrigens gleich hier die Bemerkung Platz finden, dass die an den Formeln anzubringenden Abänderungen thatsächlich in gewisser Hinsicht den Charakter von Correctionen an sich tragen, indem man eben damals nur jene Electricitätsmengen in Betracht zog, welche man jetzt als der „scheinbaren Electrification“ zukommend bezeichnet.

Den Ausgangspunkt für die Umgestaltung der angedeuteten theoretischen Untersuchungen muss die Formel bilden, welche die Dichtigkeit der freien Electricität in einer Fläche, resp. an der Grenzfläche zweier Medien gibt.

Diese Formel lautet unter der Annahme, dass sich Luft auf beiden Seiten der Fläche befindet:

$$(I) \quad \frac{dV_2}{dv} - \frac{dV_1}{dv} = -4\pi\varphi',$$

und dies ist eben die Form, welche man früher bei theoretischen Untersuchungen ausschliesslich zu Grunde legte.

Befinden sich auf beiden Seiten der Fläche Dielectrica mit den Dielectricitätsconstanten K_1 und K_2 , so gilt statt dessen die Formel:

$$(II) \quad K_2 \frac{dV_2}{dv} - K_1 \frac{dV_1}{dv} = -4\pi\varphi'.$$

Hier ist unter V_1 der Werth der Potentialfunction im ersten, unter V_2 jener im zweiten Medium verstanden, dv das Element der Normalen im Sinne des Ueberganges vom ersten nach dem zweiten Medium, φ' und φ die Dichtigkeit der Electricität auf der Fläche. Dabei gebe ich jetzt im Gegensatz zu meiner früheren Gewohnheit der Potentialfunction positiver Massen auch das positive Vorzeichen, um die Formeln mit den von Sir William Thomson und Maxwell gebrauchten in vollkommenen Einklang zu bringen.¹⁾ Die Kraft, welche alsdann im Sinne der X -Axe an irgend einer Stelle auf die dort concentrirt gedachte Einheit positiver Electricität ausgeübt wird²⁾, ist alsdann:

$$X = - \frac{dV}{dx}.$$

1) Nur für die Flächendichtigkeit habe ich die Bezeichnung φ beibehalten, anstatt σ , um die Endresultate dieser Untersuchung mit jenen meiner älteren Abhandlung vergleichbar zu erhalten.

2) Maxwell, Treatise I. p. 73 u. 74. 1873.

Dabei wurde im ersten Falle der Index zugefügt, weil man die erste Formel auch auf den zweiten Fall anwenden kann, wenn man nur unter ρ' die sogenannte scheinbare, oder, wie ich sie lieber nennen möchte, „ideale“ Dichtigkeit versteht, d. h. die Dichtigkeit jener Electricitätsmengen, die man sich auf der Fläche vertheilt denken müsste, wenn man auf beiden Seiten derselben Luft als Isolator hätte, und wenn trotzdem der Verlauf der Potentialfunction allenthalben derselbe bleiben sollte, wie er es bei Vorhandensein der Dielectrica thatsächlich ist.

Gerade der Umstand, dass sich in allen Fällen, wo man es ganz oder theilweise mit anderen dielectrischen Medien zu thun hat, als mit Luft, doch jederzeit derselbe Verlauf der Potentialfunction im ganzen Raume erzielen lässt, auch unter der Annahme, dass diese Medien sämmtlich die Dielectricitätsconstante Eins besäßen, wenn man sich statt der effectiv vorhandenen Mengen freier Electricität andere gegeben denkt, bildete wohl den Hauptgrund dafür, dass man, besonders in Deutschland, die Rolle, welche die Dielectrica spielen, solange verkennen konnte.

Bevor nun die Formel (II) auf das Problem des Electrophors angewendet wird, mag eine kleine Bemerkung über die graphische Darstellung dieser Formeln vorausgeschickt werden.

Untersucht man den Verlauf der Potentialfunction auf irgend einer die electricisirte Fläche senkrecht durchsetzenden Linie, am einfachsten auf einer Geraden — eine krumme Linie könnte man sich übrigens auch zum Zwecke der Darstellung gerade ausgestreckt denken —, so kann man diese Linie als Abscissenaxe in einem rechtwinkligen Coordinatensysteme wählen und nun für jeden Punkt derselben den Werth der Potentialfunction als Ordinate auftragen.

Man kommt so zu der nämlichen Darstellungsweise, welche man in der Lehre vom galvanischen Strome schon längst allgemein benutzt, und der Ausdruck dV/dv ist also dann nichts anderes, als das sogenannte Gefälle.

Dieses Gefälle wird im allgemeinen beim Durchgange durch eine electricisirte Fläche oder durch die Grenzfläche

zweier Medien eine plötzliche Aenderung erfahren, und demnach die Curve, deren Ordinaten den Werth der Potentialfunction darstellen, an dieser Stelle eine Brechung erleiden.

Gesetzt, es sei O (Fig. 9) der Punkt, in welchem die Gerade XX eine solche Fläche schneidet, ABC die Curve, welche den Verlauf der Potentialfunction darstellt, so ist im Punkte O :

$$\frac{dV_1}{dx} = \operatorname{tg} \alpha_1 \quad \text{und} \quad \frac{dV_2}{dx} = \operatorname{tg} \alpha_2,$$

wenn α_1 und α_2 die Winkel sind, welche die in B an die Curve gelegten Tangenten BT_1 und TB_2 mit der Abscissenaxe bilden.

Trägt man nun auf einer durch B gelegten Horizontalen eine beliebige Länge BN , die als Längeneinheit gelten soll, ab und zieht man durch den Endpunkt N derselben eine Parallele zur Ordinatenaxe, so sieht man sofort, dass man nur die Gerade T_1B bis T_1' zu verlängern hat, um durch die Länge von $T_1'T_2$ den Werth von $4\pi\varrho'$ zu versinnlichen.

Diese Länge gibt mithin in allen Fällen, wo $K_1 = K_2 = 1$ ist, d. h. wo sich auf beiden Seiten der electrisirten Fläche Luft befindet, ein Maass für die wirkliche (effective) Dichtigkeit der in dem betreffenden Punkte befindlichen Electricität, in allen anderen Fällen nur für die scheinbare oder „ideale“.

Gesetzt nun, die Medien zu beiden Seiten der Fläche besässen verschiedene Dielectricitätsconstanten K_1 und K_2 , so hat man an dieser Construction nur eine kleine Modification anzubringen. Trägt man nämlich auf NN (Fig. 10) Längen ab, von denen die eine $BN_1 = K_1$, die andere $BN_2 = K_2$ ist, und errichtet man nun in N_1 und N_2 wieder die Senkrechten, so ist:

$$K_2 \operatorname{tg} \alpha_2 - K_1 \operatorname{tg} \alpha_1 = -4\pi\varrho,$$

und mithin auch:

$T_2N_2 - T_1N_1 = -4\pi\varrho$ oder $T_1N_1 - T_2N_2 = 4\pi\varrho$,
oder endlich, wenn man T_1N_1 auf die rechte Seite der Figur überträgt:

$$T_1'T_2 = 4\pi\varrho.$$

Diese Linie $T_1'T_2$ gibt nun in allen Fällen ein Maass für die wirkliche Electrification der betrachteten Fläche in

dem Punkte O , d. h. für die Dichtigkeit der in diesem Punkte vorhandenen Electricität, resp. für das Product aus dieser Dichtigkeit in 4π .

Betrachtet man die Figuren 9 und 10 etwas genauer, so sieht man, dass in Fällen, wo sich zu beiden Seiten der electrisirten Fläche dasselbe Dielectricum befindet, die den Verlauf der Potentialfunction darstellende Curve eine Knickung oder Brechung erfährt, während bei verschiedener Dielectricitätsconstante der zu beiden Seiten liegenden Medien sehr wohl eine solche Brechung vorhanden sein kann, ohne dass deshalb die Fläche thatsächlich electrisirt ist. Diesen Fall hat man vor sich, sowie in Fig. 10 T_1' mit T_2' zusammenfällt. Umgekehrt entspricht stetiger Verlauf des Gefälles durch eine solche Fläche hindurch jederzeit einer ganz bestimmten Electrisirung der Fläche. Denkt man sich z. B. die ungebrochen verlängerte Linie BT_2 stelle den Verlauf der Potentialfunction dar, so würde T_1' nach T^* fallen, und $T_2'T^*$ die effective (in diesem Falle negative) Electrisirung repräsentiren.

Dies ist nichts anderes, als der graphische Ausdruck des Satzes, dass an der Grenzfläche zweier verschiedener Dielectrica eine effective Electrisirung vorhanden ist, wenn die scheinbare Null ist, und dass umgekehrt eine scheinbare Electrisirung vorhanden ist, wenn die effective gleich Null ist.

Ist die „effective“ Electrisirung der Trennungsfläche gleich Null, d. h. $\rho = 0$, so gilt die Gleichung:

$$K_1 \operatorname{tg} \alpha_1 - K_2 \operatorname{tg} \alpha_2 = 0 \quad \text{oder} \quad K_1 \operatorname{tg} \alpha_1 = K_2 \operatorname{tg} \alpha_2.$$

Die Brechung der Curven, deren Ordinaten den Verlauf der Potentialfunction darstellen, erfolgt demnach an der Trennungsfläche zweier Dielectrica nach einem Gesetze, das jenem ganz ähnlich ist, welches die Brechung der Kraftlinien an dieser Fläche ausdrückt, mit dem einzigen Unterschiede, dass im letzteren Falle die reciproken Werthe der Constanten zu benutzen sind.

Das Gesetz für die Brechung der Kraftlinien lautet nämlich:

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{K_1} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_2}{K_2} \cdot 1)$$

1) Vgl. W. v. Bezold, Sitzungsber. d. k. bair. Akad. d. Wiss. f. 1883. p. 456.

Ich habe mich bei diesen Entwicklungen stets des Wortes „scheinbare“ Electrisirung bedient, und zwar in dem von Sir William Thomson und Maxwell definirten Sinne. Ich kann mich jedoch der Anschauung nicht erwehren, dass der Ausdruck „scheinbare“ Electrisirung nicht sehr glücklich gewählt sei. Er leitet sich offenbar von dem Umstande her, dass verschiedene Versuche auf einer Oberfläche scheinbar das Vorhandensein von Electricität andeuten können, ohne dass sich daselbst thatsächlich welche befindet. Solche Versuche lassen sich bei Anwesenheit influenzirender Körper mit Hülfe einer Flamme, mit der abgeleiteten Probescheibe oder auch mit dem Gemische aus Schwefel und Mennige mit zahlreichen Abänderungen ausführen.

Die durch diese Versuche zu Tage tretende scheinbare Electrisirung deckt sich jedoch nicht ganz mit der oben gegebenen Definition.

Gesetzt z. B. es sei:

$$\frac{dV_2}{dv} - \frac{dV_1}{dv} = 0,$$

ohne dass deshalb die Differentialquotienten selbst $= 0$ sind, so wäre nach dieser Definition die scheinbare Electrisirung $= 0$, und doch würde sich die Fläche für den Fall, dass:

$$\frac{dV_1}{dv} = \frac{dV_2}{dv} > 0,$$

bei Bestreuen mit dem Pulvergemische mit Schwefel bedecken, oder beim Ueberfahren mit der Flamme negative Electricität aufnehmen.

Nun könnte man freilich einwenden, in einem solchen Falle muss aber dann eine effective Electrisirung vorhanden sein, und eben diese verräth sich hierdurch. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn das Dielectricum auf beiden Seiten der Fläche eine verschiedene Constante besitzt. Gäbe es ein starres Dielectricum mit der Dielectricitätsconstante Eins, und befände sich dieses in einem electrischen Felde, so könnte sehr wohl „scheinbare“ und „effective“ Electrisirung $= 0$ sein, und seine Oberflächen würden sich trotzdem beim Bestäuben mit Schwefel oder Mennige bedecken, beim Ueberfahren mit einer Flamme sich electrifiziren und bei Unter-

suchung mit der abgeleiteten Probescheibe eine electroskopische Anzeige liefern.

Hat man dagegen einen zur Erde abgeleiteten Conductor im electrischen Felde, so ist er sowohl effectiv, als auch nach der oben gegebenen Definition „scheinbar“ electrisirt, und doch wird durch Bestreichen mit einer Flamme in diesem Falle an seiner Electrisirung gar nichts geändert und nicht, wie Maxwell sagt¹⁾, die scheinbare Electrisirung nun in effective mit entgegengesetztem Vorzeichen verwandelt.

Die oben erwähnten Versuche, welche zur Benutzung des Wortes „scheinbare“ Electrisirung führten, geben eben sämmtlich nur über Richtung und Grösse der auf der einen Seite der Fläche wirkenden Kraft Aufschluss und über nichts weiter.

Ich möchte deshalb vorschlagen, analog den Worten physisches und ideales Pendel die Bezeichnung „scheinbare“ Electrisirung durch „ideale“ Electrisirung zu ersetzen und dieselbe, abgesehen von ihrer Definition, durch die Formel, folgendermassen zu charakterisiren: „In einem Systeme von Leitern und Nichtleitern kann man in einem gegebenen Augenblicke²⁾ die letzteren immer durch Dielectrica von der Dielectricitätsconstante Eins ersetzt denken, wenn man dafür an die Stelle der effectiv vorhandenen Electrisirung eine andere gesetzt denkt, welche man die „ideale“ nennt.

Dies vorausgeschickt, soll nun die Theorie des Electrophors selbst entwickelt, und dabei immer wieder auf die Versuche zurückgegriffen werden, welche ich in den oben angezogenen Abhandlungen beschrieben habe.

Ich nehme zu diesem Zwecke an, es sei eine Anzahl paralleler, auf der X -Axe senkrechter Ebenen gegeben, deren Ausdehnung im Verhältnisse zu ihren Entfernungen so gross sei, dass die Dichtigkeit auf jeder derselben als constant, d. h. dass die Ebenen selbst als unendlich gross betrachtet werden können.

1) Maxwell, Treatise 1. p. 87.

2) d. h. also unter Ausschluss jener Vorgänge, welche Functionen der Zeit sind.

Diese Ebenen sollen der Reihe nach durch S_1, S_2, S_3 u. s. w. bezeichnet werden, die Werthe der Potentialfunction auf denselben durch V_1, V_2, V_3 u. s. w., die entsprechenden Dichtigkeiten durch $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3 \dots$. Dagegen sollen die Entfernungen $S_1 S_2$ durch $\delta', S_2 S_3$ durch $\delta'' \dots$, die den Schichten mit den Dicken $\delta', \delta'' \dots$ entsprechenden Werthe der Dielectricitätsconstanten durch $K', K'' \dots$, jene der Potentialfunction durch $V', V'' \dots$, jene der Differentialquotienten dV/dx aber durch $-X$, resp. durch $-X', -X''$ u. s. w. dargestellt werden. Der Ursprung der Coordinaten liege in S_1 .

Bei dieser Bezeichnungsweise gelten nun die folgenden Gleichungen:

$$(1) \quad \begin{cases} V' = V_1 - x X' \\ V'' = V_2 - (x - \delta') X'' \\ V''' = V_3 - (x - \delta' - \delta'') X''' \end{cases}$$

Unter der Annahme, dass $V_1 = 0$, und links von S_1 keinerlei Electricitätsmengen mehr vorhanden seien, ist X für $x < 0$ allenthalben $= 0$, und man hat:

$$(2) \quad \begin{cases} 4\pi\varrho_1 = K' X' \\ 4\pi\varrho_2 = K'' X'' - K' X' \\ 4\pi\varrho_3 = K''' X''' - K'' X'' \end{cases}$$

oder:

$$(3) \quad \begin{cases} K' X' = 4\pi\varrho_1 \\ K'' X'' = 4\pi(\varrho_1 + \varrho_2) \\ K''' X''' = 4\pi(\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3) \end{cases}$$

und:

$$(4) \quad \begin{cases} V_1 = 0 \\ V_2 = -\frac{4\pi\varrho_1}{K'} \delta' \\ V_3 = -\frac{4\pi\varrho_1}{K'} \delta' - \frac{4\pi(\varrho_1 + \varrho_2)}{K''} \delta'' \\ V_4 = -\frac{4\pi\varrho_1}{K'} \delta' - \frac{4\pi(\varrho_1 + \varrho_2)}{K''} \delta'' - \frac{4\pi(\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3)}{K'''} \delta''' \end{cases}$$

Nimmt man nun an, S_1 sei die Bodenplatte eines Electrophors, S_2 die auf ihr aufliegende oder kurzweg die nicht

geriebene Seite des Kuchens, S_3 die geriebene Seite desselben, S_4 der Schild, dann treten in den Formeln die folgenden Vereinfachungen ein:

K' und K'' werden beide $= 1$, da sich zwischen Bodenplatte und Kuchen, sowie zwischen Kuchen und Schild im allgemeinen nur Luft als Isolator befindet. Ferner wird $X''' = 0$, da das Medium rechts von S_4 alsdann Leiter ist.¹⁾

Die Formeln nehmen demnach die folgenden Gestalten an:

$$(5) \quad \begin{cases} X' = 4\pi\varrho_1, & X'' = \frac{4\pi(\varrho_1 + \varrho_2)}{K''}, \\ X''' = 4\pi(\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3), & 0 = 4\pi(\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 + \varrho_4). \end{cases}$$

Der Werth von V_4 aber wird nun:

$$\begin{aligned} V_4 &= -4\pi\varrho_1\delta' - \frac{4\pi(\varrho_1 + \varrho_2)}{K''}\delta'' - 4\pi(\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3)\delta''' \\ &= -4\pi\varrho_1\delta' - \frac{4\pi(\varrho_1 + \varrho_2)}{K''}\delta'' + 4\pi\varrho_4\delta'''. \end{aligned}$$

Leitet man S_4 ebenfalls ab, so wird $V_4 = 0$, und man erhält demnach:

$$(6) \quad \varrho_1\delta' + \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{K''}\delta'' - \varrho_4\delta''' = 0.$$

Nun ist es nothwendig, sich davon Rechenschaft zu geben, wie diese Electricitätsmengen eigentlich entstanden sind.

ϱ_3 ist die durch Reiben primär erregte.

Hat man nur sehr schwach gerieben, so ist $\varrho_2 = 0$.

Das Gleiche ist der Fall, wenn man reibt, ohne den Kuchen auf die Bodenplatte aufzulegen, und wenn Zustromen von Electricität aus Spitzen u. s. w. vermieden wird.

Sowie jedoch ϱ_3 eine gewisse Grenze übersteigt, findet man auf der der Bodenplatte zugewendeten Seite Electricität, deren Vorzeichen jenem der primär erregten entgegen-

1) Freilich hätte man eigentlich noch eine fünfte Fläche, nämlich die obere Seite des Schildes, in Betracht zu ziehen, doch ist die Dichtigkeit unter der Annahme der Kreisform auf dieser Platte nur von der Ordnung δ/R , wenn δ die Entfernung von Bodenplatte und Schild und R der Radius des letzteren ist. Sie verschwindet demnach unter der hier gemachten Annahme einer unendlichen Ausdehnung der Flächen.

gesetzt, und deren Dichtigkeit, absolut betrachtet, geringer ist, als jene der primär erregten.

Man hat demnach allgemein:

$\varrho_2 = -\varepsilon \varrho_3$, wobei: $0 \leq \varepsilon < 1$ ist, d. h. wobei ε ein echter Bruch ist, der jedoch der Null sehr nahe stehen, und allenfalls auch genau $= 0$ werden kann.

Dass sich dies thatsächlich so verhält, geht einerseits aus den Versuchen mit dem Pulvergemische hervor, welche ich¹⁾ als die Versuche 2 und 3 beschrieben habe, ganz schlagend aber auch aus dem Versuche 5, wonach das Vorzeichen der im Schilde aufgesammelten Electricität umspringt, wenn man den Kuchen nach dem Reiben umkehrt und dann die Entfernung zwischen Bodenplatte und der geriebenen Seite des Kuchens allmählich vergrößert.

Ich werde auf diesen Punkt noch einmal zurückkommen.

Setzt man diesen Werth ein, so geht Gleichung (6) über in:

$$\varrho_1 \delta' + \frac{\varrho_1 - \varepsilon \varrho_3}{K''} \delta'' + (\varrho_1 - \varepsilon \varrho_3 + \varrho_3) \delta''' = 0.$$

Und hieraus ergeben sich alsdann die weiteren:

$$(7) \quad \varrho_1 = \varrho_3 \frac{\varepsilon \frac{\delta''}{K''} - (1 - \varepsilon) \delta'''}{\delta' + \delta''' + \frac{\delta''}{K''}},$$

$$(8) \quad \varrho_4 = -\varrho_3 \frac{\frac{\delta''}{K''} + (1 - \varepsilon) \delta'}{\delta' + \delta''' + \frac{\delta''}{K''}},$$

zwei Gleichungen, aus welchen man sofort die in der älteren Abhandlung aufgeführten erhält, sowie man $K'' = 1$ setzt.

Der ganze Unterschied im Endresultate besteht also schliesslich darin, dass die Dicke des Kuchens durch die Dielectricitätsconstante desselben zu dividiren ist.

Hieraus erklärt es sich auch, dass die von mir gegebenen theoretischen Entwicklungen, obwohl auf nicht ganz richtiger Grundlage fussend, in ihren Folgerungen mit den

1) W. v. Bezold, l. c. p. 70 ff.

nur qualitativen Versuchen doch in vollkommenem Einklange standen.

Es scheint nun zweckmässig, die hier entwickelten Formeln noch etwas zu discutiren und auf jene Fälle anzuwenden, welche eine directe Prüfung durch den Versuch gestatten.

Nehmen wir an, man habe nur die eine Fläche des Electrophorkuchens gerieben, während man ihn so hielt, dass der anderen Seite keine Gegenstände nahe waren, welche ein Ueberströmen von Electricität ermöglichen konnten.

In diesem Falle hat man nur auf S_3 eine bestimmte Dichtigkeit ρ_3 , während $\rho_2 = 0$ ist.

Die Flächen S_1 und S_4 aber hat man alsdann einfach als nicht existirend zu betrachten.

Dann gehen die zweite und dritte Gleichung der Gruppe (2) in die folgenden über:

$$0 = K''X'' - X', \quad 4\pi\rho_3 = X''' - K''X'',$$

woraus man sofort:

$$4\pi\rho_3 = X''' - X'$$

erhält.

Ausserdem aber muss $X' = -X'''$ sein, wie sich aus folgender Ueberlegung ergibt:

Man kann sich das Dielectricum von der Dicke δ'' mit der Dielectricitätsconstante K'' stets durch ein solches von der Dielectricitätsconstante Eins ersetzt denken, wenn man sich auf den Flächen S_2 und S_3 scheinbare (ideale) Electrifikationen von der Dichtigkeiten:

$$-\rho_2' = \frac{1}{4\pi} X' \left(1 - \frac{1}{K''}\right) \text{ und } \rho_3' = \rho_3 - \rho_2'$$

gegeben denkt.

Nehmen wir auf beiden Seiten des Dielectricums Punkte, welche beide gleichweit von S_1 und S_2 abstehen, und zwar soweit, dass die Dicke δ'' gegen diese Entfernung verschwindet, dann kann man sich die beiden Schichten mit den Dichtigkeiten ρ_3 und ρ_2' einfach übereinander gelagert denken, und man sieht alsdann sofort, dass die in diesen Punkten wirkenden Kräfte X' und X''' gleich gross, aber entgegengesetzt gerichtet sein müssen.

Da X' und X''' Constante sind, wenigstens solange man innerhalb Entfernungen bleibt, gegen welche die Dimensionen der Flächen als unendlich betrachtet werden können, so ist demnach innerhalb der Grenzen, für welche die Betrachtungen hier überhaupt nur gültig sind, allgemein:

$$(9) \quad -X' = X''' = 2\pi\varrho_3.$$

In graphischer Darstellung übersieht man diese Entwicklung mit einem Blicke auf Fig. (11); man sieht, dass die Kraft auf beiden Seiten des Dielectricums die gleiche ist, und dass demnach, wenn ϱ_3 negativ ist, wie bei einer geriebenen Ebonitplatte, ein positives electrisches Theilchen auf beiden Seiten mit gleicher Kraft nach der Platte hingezogen wird, wie hier durch die Richtung der Pfeile angedeutet ist. Es müssen sich mithin bei Anwendung des Gemisches aus Schwefel und Mennige unter den hier vorausgesetzten Bedingungen beide Flächen der Platte mit Mennige bedecken, gerade so, wie es der Versuch thatsächlich lehrt.¹⁾

Nimmt man nun an, man habe den schwach electrisirten Kuchen auf die Bodenplatte aufgelegt, und zwar bei so schwacher Electrisirung, dass kein Uebergang von Electricität zwischen Bodenplatte und Kuchen stattfindet, dann hat man die folgenden Gleichungen:

Zunächst einmal $X''' = 0$, wie man sofort aus einer Betrachtung ersieht, welche der im vorigen Abschnitte durchgeführten vollkommen analog ist, und wonach $X^{(0)} = -X'''$ sein muss, wenn man unter $X^{(0)}$ die Werthe von X für $x < 0$ versteht.

Da nun $X^{(0)} = 0$, so ist auch $X''' = 0$.

Daraus ergibt sich dann ferner:

$$\varrho_1 + \varrho_2 + \varrho_3 = 0,$$

und mithin für: $\varrho_2 = 0, \quad \varrho_1 = -\varrho_3,$

die Werthe von V aber werden:

$$V_2 = 4\pi\varrho_3\delta', \quad V_3 = 4\pi\varrho_3\left(\delta' + \frac{\delta''}{K}\right).$$

Der Verlauf von V aber wird in dem Diagramm Fig. (12) durch die gebrochene Linie $OBCD$ dargestellt.

1) W. v. Bezold, Pogg. Ann. 143. p. 70. 1871.

Ist die Kraft zwischen S_1 und S_2 gross genug, um einen Uebergang von Electricität zwischen Bodenplatte und Kuchen zu bewirken, so wird $\rho_2 = -\epsilon \rho_3$. Die gebrochene Linie, deren Ordinaten die Werthe von V geben, geht alsdann in jene über, welche in Fig. 12 punktirt gezeichnet ist, nach Auflegen des Schildes aber in die in Fig. 13 ebenso angedeutete, natürlich unter der Voraussetzung, dass das ϵ einen bestimmten, dem gewählten Beispiele entsprechenden Werth habe.

Denkt man sich nun den Kuchen abgehoben, so verhält es sich gerade, als sei die Bodenplatte mit der Dichtigkeit ρ_1 gar nicht mehr vorhanden, und die Gleichungen (2) gehen in die folgenden über:

$$4\pi\rho_2 = K''X'' - X', \quad 4\pi\rho_3 = X''' - K''X'',$$

woraus sich unter Berücksichtigung des Umstandes, dass $\rho_2 = -\epsilon\rho_3$ ist, sofort ergibt:

$$4\pi(1 - \epsilon)\rho_3 = X''' - X',$$

oder, da nach ganz ähnlicher Betrachtung, wie sie oben an- gestellt wurde, wiederum:

$$X' = -X''' \text{ ist,}$$

$$X''' = 2\pi(1 - \epsilon)\rho_3 \quad \text{und} \quad X' = -2\pi(1 - \epsilon)\rho_3,$$

eine Formel, die sich von der oben gegebenen (9) nur durch den Factor $1 - \epsilon$ unterscheidet.

Die Potentialfunction verläuft demnach auf beiden Seiten des von der Bodenplatte abgehobenen Kuchens gerade so, als ob derselbe nur auf der einen Fläche S_3 electricisirt sei, und zwar schwächer, als in dem oben gegebenen Falle.

Es wird demnach bei Anwendung eines Harzkuchens ein positiv electricisirter Körper von beiden Seiten her angezogen werden; obwohl sich auf Fläche S_2 positive Electricität befindet, und würde auch diese selbst mit dem Pulvergemische nicht nachweisbar sein, wenn sie ganz gleichförmig auf der Fläche vertheilt wäre und nicht nur an einzelnen Stellen, wie sie durch das Ueberspringen schwacher Funken bedingt und als kleine Lichtenberg'sche Figuren kenntlich sind.

Dies ist eben einer der Fälle, wo die Untersuchung mit dem Pulvergemische allen anderen gegenüber einen gewaltigen Vorzug besitzt.

Zum Schlusse mag nun auch noch die Formel (7), welche die Dichtigkeit auf der Bodenplatte bei der gewöhnlichen Gebrauchsweise des Electrophors darstellt, einer Discussion unterworfen werden.

Diese Formel lautet:

$$\varrho_1 = \varrho_s \frac{\varepsilon \frac{\delta''}{K''} - (1 - \varepsilon) \delta'}{\delta' + \delta'' + \frac{\delta''}{K''}}.$$

Sie führt zu der merkwürdigen Folgerung, dass bei stetigem Wachsen der Entfernung zwischen Schild und Bodenplatte im Vorzeichen der auf letzterer vorhandenen Electricität bei einem bestimmten Werthe dieser Entfernung ein Umspringen eintritt. Der experimentelle Nachweis dieses Satzes, auf den ich meines Wissens zuerst aufmerksam gemacht habe, wurde bereits a. a. O. geliefert.

Dagegen gewinnt er unter Berücksichtigung des dielectrischen Verhaltens des Kuchens noch an besonderem Interesse, indem man dadurch in den Stand gesetzt ist, den Werth von ε thatsächlich zu ermitteln.

Das Umspringen des Vorzeichens tritt nämlich ein, wenn:

$$\varepsilon \frac{\delta''}{K''} - (1 - \varepsilon) \delta' = 0 \quad \text{oder} \quad \delta' = \frac{\varepsilon \delta''}{(1 - \varepsilon) K''} \text{ ist.}$$

Daraus folgt aber auch:

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{1}{K''} \frac{\delta''}{\delta'}}.$$

Ermittelt man demnach jene Entfernung zwischen Bodenplatte und Kuchen, welche erforderlich ist, um bei Aenderungen in dem einen oder in dem anderen Sinne ein Umspringen des Zeichens zu verursachen, so kann man unter Benutzung der Dielectricitätsconstante des Kuchens und der Dicke des letzteren berechnen, welchen Bruchtheil der primär erregten Electricität jene bildet, welche während des Reibens von der Bodenplatte auf die Unterfläche des Kuchens überging.

Die bis jetzt gezogenen Folgerungen finden sich mit Ausnahme der allerletzten der Hauptsache nach bereits in der älteren Arbeit, natürlich ohne jene Modificationen, in denen eben das Wesen dieser Untersuchung besteht.

Dagegen lassen sich noch einige andere ziehen, auf welche ich erst jetzt aufmerksam geworden bin, und die mir besonderes Beachtung zu verdienen scheinen.

Ich knüpfe hierbei zunächst an die letzte Formel der Gruppe (4) für V_4 an. Setzt man in dieser Formel $K' = K'' = 1$ und $\varrho_2 = \varrho_3 = 0$, d. h. nimmt man an, man habe ein Dielectricum von bestimmter Dicke zwischen zwei leitenden Platten von festem Abstände, deren eine abgeleitet ist, also etwa zwischen jenen eines Luftcondensators, so erhält man:

$$V_4 = -4\pi\varrho_1 \left[\delta' + \delta''' + \frac{\delta''}{K''} \right] = -4\pi\varrho_1 \left[\delta - \delta'' \left(1 - \frac{1}{K''} \right) \right].$$

Es ist demnach ganz gleichgültig, an welchen Stellen zwischen den leitenden Platten sich die ihnen parallele dielectricische befindet, man kann eine Parallelverschiebung vornehmen, ohne dass dadurch der Potentialwerth V_4 irgendwie verändert wird, ein Umstand, auf den schon Boltzmann hingewiesen hat.¹⁾

Dies gilt jedoch nicht nur solange, als sich auf den Oberflächen des Dielectricums keine Electricität befindet, sondern sowie auf beiden Flächen gleich grosse, aber entgegengesetzte Electricitätsmengen vorhanden sind, d. h. so oft $\varrho_2 + \varrho_3 = 0$ ist.

Ist diese Bedingung erfüllt, so hat man nämlich:

$$\begin{aligned} V_4 &= -4\pi \left[\varrho_1 (\delta' + \delta''') + \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{K''} \delta'' \right] \\ &= -4\pi \left[\varrho_1 (\delta - \delta'') + \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{K''} \delta'' \right]. \end{aligned}$$

In dieser Formel kommen die Werthe δ' und δ''' , d. h. die Entfernungen der Oberflächen des Dielectricums von den leitenden Platten gar nicht mehr vor, und ist mithin der Satz bewiesen.

Ist jedoch $\varrho_2 + \varrho_3 \neq 0$, dann wird:

$$V_4 = -4\pi \left[\varrho_1 \delta' + (\varrho_1 + \varrho_2) \delta''' + \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{K''} \delta'' \right]$$

1) Boltzmann, Wien. Ber. (2) 67. p. 17 ff. 1873.

und nun lassen sich δ' und δ'' nicht mehr aus der Formel entfernen oder wenigstens nur eine derselben, z. B.:

$$\delta' = \delta - \delta'' - \delta''',$$

und mithin ist jetzt eine Verschiebung der dielectricischen Platte zwischen den leitenden nicht mehr ohne Einfluss auf den Werth von V_4 .

Dies übersieht man mit einem Blicke auf Fig. 12, und zwar auf die gebrochene Linie $OBCD$. So oft $e_2 + e_3 = 0$ ist, sind nämlich die Linien OB und CD parallel, alsdann kann man aber die beiden Flächen $S_2 S_3$ mit dem constanten Abstände δ'' bei unveränderten Winkeln in O , B , C und D beliebig zwischen S_2 und S_3 verschieben, ohne dass dadurch der Punkt D eine Verrückung erfährt.

Sowie jedoch OB nicht parallel CD , ist dies nicht mehr statthaft. Fällt z. B. CD steiler als OB , so bedingt eine Verschiebung der beiden Flächen $S_2 S_3$, d. h. des Dielectricums, gegen S_1 zu ein Herabrücken von D , d. h. eine Vergrößerung von DD' , eine Verschiebung gegen S_4 ein Aufsteigen von D .

Es ergibt sich demnach als Folgerung:

Stellt man eine planparallele dielectricische Platte zwischen die Platten eines Luftcondensators, dessen eine Platte geladen, die andere mit der Erde in Verbindung steht, so äussert eine Parallelverschiebung der dielectricischen Platte auf das Potential der geladenen Collectorplatte keinen Einfluss, solange sich auf den Oberflächen des Dielectricums keine oder gleichgrosse, aber entgegengesetzte Electricitätsmengen befinden. Ist dies nicht der Fall, so muss es sich durch eine solche Verschiebung sofort verrathen.

Endlich lassen sich aus den Formeln über die Grösse der auf die leitenden Platten ausgeübten Kräfte noch Folgerungen ziehen, die zu neuen Versuchen Veranlassung geben.

Setzt man nämlich wiederum in den Formeln (5) $e_2 = e_3 = 0$, d. h. nimmt man an, dass die Oberflächen des Dielectricums nicht electrifizirt seien, so wird:

$$V_4 = 4\pi e_1 \left[\delta - \delta'' \left(1 - \frac{1}{K} \right) \right],$$

d. h. wenn die eine Platte zur Erde abgeleitet, die andere mit Electricität von bestimmter Dichtigkeit geladen ist, so wird durch Einschieben einer dielectrischen Platte der Potentialwerth auf der geladenen Platte herabgedrückt.

Die Werthe von X' und X''' aber bleiben nach wie vor die gleichen, nämlich:

$$X' = X''' = 4\pi\varrho_1 = -4\pi\varrho_4.$$

Die Kraft, welche auf die Oberflächeneinheit von S_1 ausgeübt wird, ist demnach:

$$P_1 = X'\varrho_1 = -4\pi\varrho_1^2 = 4\pi\varrho_4^2.$$

Die Kraft aber, mit welcher die Oberflächeneinheit von S_4 gegen S_1 hin gezogen wird, ist:

$$P_4 = -X'''\varrho_4 = 4\pi\varrho_1^2 = -4\pi\varrho_4^2,$$

oder, wenn man V_4 als gegeben ansieht:

$$P_1 = -P_4 = \frac{V_4^2}{4\pi \left[\delta - \delta'' \left(1 - \frac{1}{K''} \right) \right]^2}.$$

Hat man demnach zwei unendlich grosse parallele leitende Platten in endlichem Abstände mit gleichen und entgegengesetzten Electricitätsmengen geladen, so wird die Wechselwirkung zwischen diesen Platten durch Einschieben einer dielectrischen Platte vergrößert, wenn die Potentialdifferenz zwischen beiden (durch Zufuhr von Electricität) constant erhalten wird, sie bleibt unverändert, wenn die Electricitätsmengen constant bleiben.

Das letztere gilt jedoch nur, solange die Voraussetzung zulässig ist, dass die Dimensionen der Platten im Vergleiche zu ihrer Entfernung unendlich grosse seien.

Sind sie endlich, so wird bei constanten Electricitätsmengen die Wechselwirkung durch Einschieben eines Dielectricums von grösserer Ausdehnung vermindert.

II. Ueber den Einfluss eingeschobener dielectrischer Platten auf die Wechselwirkung electrisirter Körper.

Die am Schlusse des vorigen Abschnittes mitgetheilten Untersuchungen über die Wechselwirkung electrisirter Körper

unter dem Einflusse zwischengeschobener Dielectrica haben zu Sätzen geführt, die einer experimentellen Prüfung zugänglich sind, und zwar einer Prüfung so einfacher Natur, dass sie sogar zum Vorlesungsversuch benutzt werden kann.

Der erste dieser Sätze lautete:

„Die Wechselwirkung zwischen zwei mit entgegengesetzter Electricität geladenen parallelen Platten wird durch eine eingeschobene parallele Platte eines Dielectricums vergrößert, wenn die Potentialdifferenz constant erhalten wird.“

Hat man zwei Luftcondensatoren von gleichen Dimensionen und gleichem Plattenabstande, deren Collectorplatten und deren Condensatorplatten unter sich leitend verbunden sind, so hat man auf beiden die gleichen Potentialdifferenzen.

Schiebt man nun bei einem dieser Condensatoren zwischen die beiden Platten eine dielectrische ein, so muss die Wechselwirkung zwischen diesem Plattenpaare eine grössere werden, als zwischen dem anderen.

Dies kann man folgendermassen darthun:

Zwei gleichgrosse und gleichschwere Metallscheiben CC' (Fig. 14) mit abgerundeten Kanten werden mit Drähten an den beiden Enden eines Wagebalkens HH aufgehängt. Der letztere steht durch die mit der Erde leitend verbundene Tragsäule ebenfalls mit der Erde in Verbindung.

Die beiden Scheiben dienen als Condensatorplatten. Ihnen gegenüber, d. h. unter ihnen, befinden sich in einiger Entfernung zwei ähnliche Platten S und S' auf gleich hohen isolirenden Stützen. Sie können untereinander leitend verbunden werden und dienen als Collectorplatten.

Sowie nun diese Verbindung hergestellt und die Collectorplatten geladen sind, steht das System in labilem Gleichgewichte, und würde jene Condensatorplatte, welche der Collectorplatte nur um eine Spur näher steht, mehr und mehr nach abwärts gezogen und dadurch das Gleichgewicht immer erheblicher gestört werden.

Dies lässt sich jedoch vermeiden durch passende Arretirungsvorrichtungen a und a' , welche die Bewegungen des Wagebalkens in enge Grenzen einschliessen.

Gesetzt nun, es sei im Momente der Ladung die Ent-

fernung CS um eine Spur kleiner gewesen als $C'S'$, und habe sich infolge dessen der Wagebalken gegen den Arretirungsstift a gelegt, so genügt es, zwischen C' und S' eine dielectricische Platte D einzuschieben, um sofort einen Ausschlag im entgegengesetzten Sinne einzuleiten, bis der Stift a der Bewegung ein Ziel setzt.

Vielleicht wird mancher in diesem Versuche nur einen Beweis dafür erblicken, dass der Condensator mit zwischen-geschobenem Dielectricum eine grössere Capacität besitzt, als der andere, immerhin ist er alsdann sehr geeignet, diese Thatsache in höchst einfacher Weise anschaulich zu machen.

Er gestattet jedoch noch einige Modificationen.

Ersetzt man die dielectricische Platte durch eine an einer isolirenden Handhabe befindliche Metallplatte, so gelingt der Versuch ebenso wie mit dem Dielectricum, vorausgesetzt, dass die Metallplatte nicht wesentlich grösser ist, als die Condensatorplatte.

Ist sie grösser, so wirkt sie als Schirm, und alsdann wird die Wirkung von S' auf C' durch Einschieben der Platte nicht vergrössert, sondern verkleinert, sodass nun ein Ausschlag in entgegengesetztem Sinne eintritt, gerade wie wenn man eine abgeleitete Platte einführt.

Nun lässt sich aber der Versuch mit der dielectricischen Platte so abändern, dass man nicht mit gleicher Potential-differenz in den beiden Condensatoren, sondern mit gleichen Electricitätsmengen arbeitet.

Wie oben gezeigt, lehrt die Theorie, dass in diesem Falle ein Einschieben des Dielectricums gar keinen Einfluss auf die Wechselwirkung ausübt, wenn nur die Platten gegen ihre Entfernung sehr gross sind. Wenn dies nicht der Fall ist, wird sogar die Wechselwirkung vermindert, und nähert sich eine dielectricische Platte, deren Ausdehnung jene der Condensatorplatten übertrifft, in ihrem Verhalten dem eines leitenden Schirmes.

Dies lässt sich folgendermassen durch den Versuch darthun:

Die leitende Verbindung zwischen den beiden Collectorplatten S und S' wird aufgehoben, und die ersteren, bevor

sie an ihre Stellen unterhalb der Condensatorplatten gebracht werden, während oder nach erfolgter Ladung miteinander in Berührung gebracht.

Alsdann sind sie gleich stark geladen. Stellt man sie nun an ihre im Schema angedeuteten Plätze, und nimmt man wieder an, dass die Entfernung CS etwas geringer sei, als $C'S'$, sodass der Wagebalken bei a anliegt, so ist es nicht mehr wie oben möglich, durch Einschieben des Dielectricums zwischen C' und S' einen Ausschlag nach dieser Seite hervorzurufen.

Dagegen genügt die Einführung zwischen C und S , um eine Bewegung im Sinne des Pfeiles und ein Ausschlagen bei a' zu bewirken.

V. Ueber galvanische Leitungsfähigkeit und thermoelectrische Stellung von Amalgamen im Zusammenhang mit der Veränderlichkeit der Structur; von Carl Ludwig Weber.

(Aus dem physik. Laboratorium der technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 15–19.)

Die folgende Arbeit soll einen Beitrag liefern zu der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Structurverhältnissen und galvanischen Eigenschaften bei Legirungen. Speciell sollte untersucht werden, wieweit es möglich sei, die beim Erwärmen gewisser Legirungen auftretenden Structurveränderungen auf galvanischem Wege zu verfolgen.

Von den verschiedenen Arbeiten, die in ähnlicher Richtung schon vorliegen, sind ausser den interessanten Untersuchungen von Kalischer¹⁾, die sich namentlich auf den Unterschied zwischen krystallinischer und nichtkrystallinischer Structur bei reinen Metallen beziehen, vor allem die umfassenden Versuche von Strouhal und Barus²⁾ hervor-

1) Kalischer, Carl's Rep. 18. p. 292. 1882. Beib. 6. p. 441. 1882.

2) Strouhal u. Barus, Wied. Ann. 11. p. 930. 1880.

zuheben. Dieselben ergeben einen interessanten Zusammenhang zwischen Härte und galvanischen Eigenschaften des Stahles, und es finden sich dort auch die Beziehungen zwischen galvanischer Leitungsfähigkeit und thermoelectrischen Eigenschaften des Stahles ausführlich entwickelt.

Die vorliegende Arbeit bezweckt die Untersuchung dieser Verhältnisse bei Quecksilberlegirungen.

Es wurde daher einerseits das Verhalten der Legirungen des Quecksilber mit Zinn beim Erwärmen auf galvanischem Wege untersucht, andererseits nach Maassgabe der hierbei gewonnenen Resultate eine Reihe von Legirungen des Quecksilbers mit verschiedenen Metallen auf galvanische Leitungsfähigkeit und thermoelectrische Stellung geprüft.

Messmethoden und Apparate.

Bei der Wahl einer Methode zur Bestimmung des galvanischen Widerstandes musste mit Rücksicht auf die Kleinheit der absoluten Beträge und der auftretenden Aenderungen danach gestrebt werden, den Einfluss der Zuleitungen möglichst zu eliminiren. Uebergangswiderstände konnte man zwar gerade bei Quecksilberlegirungen leicht vermeiden durch Amalgamiren der Electroden, aber die Erwärmung der Zuleitungsdrähte bringt, sobald man mit höheren Temperaturen arbeitet, einen Fehler herein, dessen Betrag sich niemals exact ermitteln lässt.

Ich versuchte daher zunächst die neuerdings von F. Kohlrausch angegebene Methode „zur Bestimmung galvanischer Widerstände unabhängig von den Zuleitungsdrähten“¹⁾ für meine Zwecke zu benutzen.

Diese Methode verlangt, dass die zu vergleichenden Widerstände schon nahezu gleich sind; um dies zu erreichen, wurde eine Serie von kleinen Widerständen gefertigt im Betrage von 0,5 bis 0,05 S.-E.

Da man dieselben sowohl hinter- als nebeneinander schalten konnte, so war es möglich, sich dem zu messenden Widerstande bis auf 0,025 S.-E. zu nähern. Die weitere

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 20. p. 76. 1883.

Ausgleichung wurde dann in der auch von Kohlrausch benutzten Weise durch einen im Nebenschluss befindlichen Rheostaten bewirkt. Die einzelnen Stücke mit kleinen Widerständen bildeten zusammen selbst einen vollständigen Rheostaten; sie waren unter sich und mit einem Normaletalon von Siemens genau verglichen nach derselben Methode; sie waren aus Neusilberdraht bifilar gewickelt, die Enden an amalgamirte Kupferdrähte angelöthet. Der Temperaturcoefficient des angewandten Drahtes, durch besondere Versuche ermittelt, betrug 0,000 318.

Ein Brett mit Quecksilbernapfen erlaubte, dieselben in beliebiger Weise anzuordnen; zum Schutze gegen Luftströmungen und raschen Temperaturwechsel war das Ganze mit einem Holzkasten umgeben und mit Filz bedeckt. Ein hineinragendes Thermometer gab die Temperatur der Widerstandsrollen an.

Diese Vorrichtung genügte vollkommen ihrem Zweck, solange der unbekannte Widerstand nicht viel unter 0,3 S.-E. betrug. Kleineren Widerständen aber konnte man sich damit doch nicht hinlänglich nähern, man hätte dann auch im Nebenschluss sehr kleine Widerstände zu Hülfe nehmen müssen, um die schliessliche Ausgleichung zu bewirken. Deswegen und wegen der bei einer grossen Anzahl von Messungen unbequemen Rechnung habe ich später blos noch die Methode von Kirchhoff¹⁾ angewandt. Dieselbe beruht ebenfalls auf der Anwendung des Differentialgalvanometers im Nebenschluss zu den zu vergleichenden Widerständen. Auch bei dieser Methode ist der Einfluss der Zuleitungsdrähte verschwindend und die Messung einer grossen Genauigkeit fähig. Nur erfordert die Methode eine sorgfältige Ausgleichung des Differentialgalvanometers auf gleiche Wirkung der beiden Windungen. Kirchhoff begegnete dieser Schwierigkeit durch Anwendung eines dritten Multiplikators, der um eine verticale Axe drehbar war, von beiden Zweigströmen in demselben Sinne durchflossen wurde, und durch dessen geeignete Einstellung man die Galvanometernadel

1) Kirchhoff, Wied. Ann. 11. p. 801. 1880.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXIII

auf Null zurückführte, wenn ein Strom die beiden Windungen des eigentlichen Galvanometers hintereinander in entgegengesetztem Sinn durchlief. — Um auch ohne diese Einrichtung das Galvanometer zu Messungen nach dieser Methode brauchbar zu machen, wandte ich zwei Mittel an. Einmal Abgleichung der Differentialrollen durch Hinzufügen von einigen Windungen zu der einen derselben; zweitens geeignete Benutzung einer Wippe und Einstellung auf gleichen Ausschlag für beide Lagen derselben.

Das benutzte Galvanometer war ein Wiedemann'sches von der gewöhnlichen Form. Von den beiden Multiplicatoren mit grossem Widerstande benutzte ich blos den einen für diesen Zweck. Seine beiden Differentialrollen hatten je ungefähr 350 S.-E. Widerstand. (Eine Ungleichheit des Widerstandes bleibt ohne Einfluss auf die Messung.) Die Wirkung auf die Nadel war ursprünglich bei der einen Rolle um 0,4 Proc. grösser als bei der anderen.

Dieser kleine Unterschied bewirkte doch noch eine Abweichung um 13 Scalentheile von der Ruhelage, wenn der Strom von einem Daniell durch 9000 S.-E. beide Rollen hintereinander in entgegengesetztem Sinne durchlief. Durch Hinzufügen von ungefähr zehn Windungen zu der einen Rolle brachte man es soweit, dass dieser Ausschlag unmerklich wurde, und dass ein Daniell ohne jeden weiteren Widerstand nur noch eine Ablenkung von 15 Scalentheilen hervorbrachte. Der Unterschied in der Wirkung auf die Nadel war also kleiner als 0,04 Proc.

Eine derartige Abgleichung gilt aber immer nur für eine bestimmte Stromstärke, und wenn auch bei der wirklichen Beobachtung infolge der Verzweigung nur sehr schwache Ströme durch das Galvanometer gehen, so machen sich doch noch diese kleinen Ablenkungen in störender Weise fühlbar. Um auch diese, (sie betrugen etwa drei Scalentheile in maximo) noch unschädlich zu machen, wurde eine Wippe in der Weise eingeschaltet, dass bei der Stellung I derselben der Strom sich nur einmal verzweigte; der eine Zweigstrom durchlief die zu vergleichenden Widerstände hintereinander, der andere die Differentialrollen hintereinander in entgegengesetz-

tem Sinne; es ging dann durch beide Zweige des Galvanometers der nämliche Strom, und zwar von nahe der gleichen Stärke wie bei Stellung II, wo die beiden Differentialrollen als Nebenschlüsse zu den zu vergleichenden Widerständen geschaltet waren. Erhielt man dann bei Stellung I eine kleine Ablenkung der Nadel, so durfte sich dieselbe beim Umlegen der Wippe in Stellung II nicht ändern, wenn die Einstellung am Rheostaten richtig war.

Die Wippe konnte so rasch umgelegt werden, dass inzwischen keine Bewegung der Nadel eintrat. Obgleich diese Methode die Vergleichung sehr ungleicher Widerstände gestattet, fand ich es doch vortheilhaft, dieselben ungefähr gleich zu nehmen; meistens diente ein Stück von 0,5 S.-E. als Vergleichswiderstand.

In die Abzweigungen zu den Differentialrollen waren zwei Stöpselrheostaten eingeschaltet, der eine davon war noch durch ein Rheochord ergänzt. Um nun eine Widerstandsmessung zu machen, wurde am Rheostat I und dem Rheochord die Einstellung gemacht unter Benutzung der beschriebenen Wippe, darauf zog man jedesmal noch 200 aus Rheostat I und machte am Rheostat II die neue Einstellung.

Sind dann die zuletzt gezogenen Widerstände in den Rheostaten I und II resp. R_1 und R_2 ; ferner x der unbekannte, a der Vergleichswiderstand, so ist $x = a \cdot R_2/R_1$ oder in unserem Fall $x = 0,5 \cdot R_2/200$.

Von R_2 konnten drei Stellen direct am Rheostat II abgelesen werden, die vierte wurde durch Interpoliren ermittelt. Bei den erheblichen Schwankungen der Zimmertemperatur war es nöthig, die Temperatur des Vergleichungswiderstandes jedesmal abzulesen und in Rechnung zu setzen.

Um die thermoelectromotorischen Kräfte zu messen, wurden dieselben durch ein Daniell'sches Element mit grossem Widerstand compensirt. Die dabei benutzte Anordnung war ganz ähnlich, wie schon wiederholt von anderen beschrieben worden.¹⁾

Das Element hatte eine Fällung von ZnSO_4 behufs

1) Kohlrausch u. Ammann, Pogg. Ann. 146. p. 456. 1870.

grösserer Constanz. Bei allen Messungen war der zugefügte Widerstand 10000 S.-E. Der variable kleinere Widerstand im Stromkreise des Thermoelements war durch einen Compensatordraht mit Schleifcontact gebildet; um grösseren Spielraum zu gewähren, war derselbe durch einen kleinen Stöpselrheostaten mit 1 und 2 S.-E. verlängert und mit ihm durch dicke Kupferdrähte verbunden. Zwei Commutatoren erlaubten, die Stromrichtung in beiden Elementen umzukehren, um den Einfluss fremder Thermostrome zu eliminiren. Ohne diese letztere Vorsicht wäre es unmöglich gewesen, brauchbare Resultate zu erhalten, da die zu messenden Kräfte oft sehr kleine waren und durch die im Beobachtungsraum vorhandenen Temperaturdifferenzen wesentlich beeinflusst wurden.

Als Galvanoskop diente ein Sauerwald'sches Instrument mit astatischem Nadelpaar und von grosser Empfindlichkeit.

Es war nothwendig, die Constanz des compensirenden Daniell'schen Elementes zu prüfen; dies geschah an dem schon erwähnten Wiedemann'schen Galvanometer. Es wurde dazu die zweite Multiplicatorrolle desselben benutzt, während die erste zur Widerstandsmessung diente. Nach jedem Beobachtungssatze liess man den Ausschlag des Elementes am Galvanometer ab, und zwar bei demselben Widerstande von 10000 S.-E., mit dem es zum Compensiren gedient hatte.

Dabei sind allerdings die Schwankungen des Erdmagnetismus vernachlässigt. Die so ermittelten thermoelectrischen Kräfte wurden auf einen bestimmten mittleren Werth des Daniell'schen Elementes reducirt.

Die sämmtlichen zur Verwendung kommenden Rheostaten waren sorgfältig calibriert, der Compensatordraht auf Homogenität geprüft.

Aenderung der Leitungsfähigkeit mit der Temperatur.

Ueber den Einfluss, welchen der Zusatz eines fremden Metalls auf die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers ausübt, haben Matthiessen und Vogt¹⁾ ausführliche Untersuchun-

1) Matthiessen u. Vogt, Pogg. Ann. 116. p. 369. 1862.

gen angestellt. Sie gingen dabei bei einigen Metallen bis zu 1 Proc. bei anderen bis zu 4 Proc. des beigemischten Metalls. Darüber hinaus waren keine constanten Resultate zu erzielen.

Diese von Matthiessen und Vogt beobachtete Unregelmässigkeit im Verhalten höherer Amalgame ist auch von anderer Seite und auf anderen Wegen constatirt worden. So fand Regnault¹⁾ bei seinen Untersuchungen über specifische Wärme von Metalllegirungen, dass ausser einigen Legirungen von Blei und Wismuth besonders alle Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen eine Ausnahme von der allgemeinen Regel machen und kein übersichtliches Verhalten zeigen.

E. Wiedemann²⁾ in seinen neueren Untersuchungen über Volumenveränderungen der Metalle und Legirungen beim Schmelzen geht auch auf den Grund dieser Erscheinungen ein und spricht es ganz bestimmt aus, dass man es hier mit einem Gemisch von mehreren Legirungen verschiedener Concentrationen zu thun hat.

Anschliessend an diese Resultate wurde nun von mir eine Reihe von Zinnamalgamen bei verschiedenen Temperaturen auf galvanische Leitungsfähigkeit geprüft. Die Menge des dem Quecksilber zugesetzten fremden Metalls variierte dabei von 0,5 bis 12 Proc. Es wurden sowohl beim Abkühlen als beim Erwärmen Beobachtungen angestellt.

Zur Aufnahme der Zinnamalgame dienten Glasröhren von 500 mm Länge und ungefähr 1 mm Durchmesser. An beide Enden derselben waren verticale Glasröhren von ungefähr 20 mm Durchmesser angeschmolzen, ganz ähnlich wie sie Matthiessen zu seinen Versuchen benutzte. Diese Röhren wurden mit reinem Quecksilber gefüllt und ihre Widerstandscapacität ermittelt.

Die Amalgame wurden, um Verluste möglichst zu verhüten, in der Röhre selbst bereit. Die eine weitere Endröhre tauchte, mit einer abgewogenen Quecksilbermenge gefüllt, in ein Stearinbad; nachdem man die bestimmte

1) Regnault, Pogg. Ann. 53. p. 243. 1841.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 3. p. 327. 1878.

Menge des anderen Metalls beigelegt hatte, wurde so lange erwärmt, bis alles aufgelöst war. Man erwärmte nun auch den übrigen Theil des Rohres mit einem Bunsen'schen Brenner und liess dann das Amalgam durch Neigen in das Rohr überfliessen und mehrmals darin hin- und herlaufen, um sicher zu sein, dass eine gleichmässige Mischung eingetreten war.

Diese letztere Operation erforderte einige Uebung, da es namentlich bei den reicherem und infolge dessen consistenteren Amalgamen leicht eintrat, dass ein Theil der noch nicht gleichmässig gemischten Legirung sich in der Capillare festsetzte und eine weitere Vertheilung unmöglich machte.

Nachdem die Glasröhre mit dem Amalgam erkaltet war, wurde sie in ein Wasserbad gesetzt. Dasselbe bestand aus einem länglichen Blechkasten, der mit Filz umhüllt war, um höhere Temperaturen leichter constant zu erhalten. Ein Metallrohr durchsetzte den Kasten behufs Erwärmung des Wassers mit hindurchgeleitetem Wasserdampf. Ausserdem war noch ein Thermometer und ein Rührer angebracht.

Das angewandte Quecksilber war durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, durch wiederholtes Auswaschen und Filtriren gereinigt.

In der Regel wurden 80 g Hg zu einem Präparat verwendet.

Die folgenden Untersuchungen über das Verhalten beim Erwärmen sind fast ausschliesslich mit Zinnamalgalmen ausgestellt.

Ohne alle die zahlreichen Versuche anzuführen, welche angestellt wurden, um über die complicirten Erscheinungen Aufschluss zu erhalten, schreite ich gleich zur Mittheilung der Resultate und werde die einzelnen Ergebnisse durch Anführen von einzelnen entsprechenden Beobachtungen belegen.

Diejenigen Amalgame, welche blos einen sehr geringen Zusatz an fremdem Metall enthalten, zeigten durchaus regelmässiges Verhalten. Ihnen kommt ein ganz bestimmter Temperaturcoefficient zu. Eine graphische Darstellung des Widerstandes als Function der Temperatur gibt innerhalb 100° fast genau gerade Linien.

Aber schon sehr bald machen sich, wenn die Menge des fremden Metalls zunimmt, die Unregelmässigkeiten geltend, im allgemeinen immer dann, wenn sich in dem Amalgam eine Trennung zeigt in einen flüssigen Theil, der weniger, und in einen festen, der mehr von dem fremden Metall enthält. Dieses Auskrystallisiren eines an fremdem Metall reicheren Amalgams tritt z. B. beim Zinn schon bei 1,5 Proc. Zinn auf. Bei anderen, wie z. B. bei Wismuth, ist es schon bei 1 Proc. bemerkbar. Die zunächst zu beobachtende Folge davon ist die, dass solche Legirungen nach dem Erwärmen nicht mehr ihre alte Leitungsfähigkeit annehmen; in der Regel ist der Widerstand nach dem Erwärmen grösser, als er vorher war. Aber auch die Art und Weise, wie man abkühlt, ist dabei von grossem Einfluss. Lässt man die Temperatur langsam und gleichmässig sinken, so ist es häufig (besonders wenn man sich in der Concentration nicht zu weit von der oben erwähnten Grenze entfernt hat) möglich, nahe an den alten Werth heranzukommen. Kühlt man rasch ab, so bleibt der Widerstand auf einem höheren Werthe stehen und zeigt oft erst nach einigen Tagen das Bestreben, in den alten Zustand zurückzukommen.

Um zu zeigen, wie sich oft schon bei einem verhältnissmässig niederen Concentrationsgrad diese Umstände geltend machen, möge hier eine Beobachtung an einer zweiprocentigen Zinn-Quecksilber-Legirung Platz finden.

Dieses Amalgam ist noch ziemlich dünnflüssig, zeigt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Trennung in zwei Bestandtheile. Es wurde auf nahezu 100° erhitzt; nachdem es dann langsam bis 35° abgekühlt war, wurde es rasch in ein kaltes Bad von Zimmertemperatur gebracht. Die folgende kleine Tabelle enthält die dabei gefundenen Widerstände, und zwar gleich in specifischen Widerstand umgerechnet.

Fig. 15 gibt die der Tabelle entsprechende Curve und zeigt, wie die Abnahme zwischen 90 und 95° nahezu geradlinig erfolgt; nach dem plötzlichen Abkühlen aber bleibt der Widerstand auf einem hohen Werthe, der etwa der Temperatur 32° entsprechen würde.

Tabelle I.
Zweiprocentiges Zinnamalgam.

	<i>t</i>	<i>s</i>		<i>t</i>	<i>s</i>
Vor dem Erwärmen	15,7°	0,8634	Nach halbstündi-		
Nach halbstündi-			gem Erwärmen	48,5°	0,9040
gem Erwärmen	91,1	0,9410	"	39,4	0,8991
"	83,2	0,9330	"	34,8	0,8961
"	79,6	0,9301	plötzlich in kalt. Bad	16,1	0,8924
"	69,6	0,9220	nach 3 Stunden	16,6	0,8920
"	60,7	0,9152	nach 20 Stunden	17,0	0,8801

Ich habe gerade dieses Beispiel gewählt, weil der Sprung in der Temperatur von 35 auf 16° gar kein sehr grosser ist; nimmt man die Temperaturunterschiede grösser, so erhält man diese Unregelmässigkeiten meist in viel auffallenderer Weise.

Geht man aber etwas weiter in der Menge des dem Quecksilber zugesetzten Zinns, so ergeben sich in der Regel auch bei langsamem Abkühlen keine geraden Linien mehr als Widerstandscurven.

Folgendes sind z. B. Beobachtungen an einem dreiprocentigen und einem fünfprocentigen Zinnamalgam bei langsamem Abkühlen.

Tabelle II.
(Hierzu Fig. 15.)

Dreiprocentig			Fünfprocentig		
	<i>t</i>	<i>s</i>		<i>t</i>	<i>s</i>
Vor d. Erwärmen	15,8	0,7608	Vor d. Erwärmen	19,2	0,8118
1/4 Stunde auf über 90°			1/4 Stunde auf über 90°		
	92,4	0,8841		89,3	0,8969
	79,5	0,8761		76,2	0,8834
	71,1	0,8731		69,7	0,8288
beim	60,8	0,8671	beim	59,6	0,8243
Abkühlen	50,0	0,8612	Abkühlen	52,0	0,8220
	38,9	0,8598		36,9	0,8187
	29,5	0,8560		19,5	0,8151
	16,3	0,8516	nach 3 Stunden	19,7	0,8110

Der Gang des Widerstandes ist hier schon bedeutend unregelmässiger, was sich auch darin ausspricht, dass das dreiprocentige Amalgam nach dem Abkühlen einen bedeutend höheren Widerstand zeigt, als vor dem Erwärmen; das fünf-

procentige dagegen, obgleich ebenso behandelt, geht nahezu auf seinen alten Werth zurück und erreicht denselben vollständig nach Verlauf von einigen Stunden.

Zu Amalgamen von noch höherer Concentration übergehend, setze ich hierher die Beobachtungen an einem sechsprocentigen Amalgam und zugleich die an einem vierprocentigen, welches sich ähnlich verhielt. Beide zeigen als Characteristicum plötzliche Aenderungen im Widerstand, sowohl beim Erwärmen als beim Abkühlen.

Tabelle III.

Widerstandsänderungen beim Abkühlen und Erwärmen. (Hierzu Fig. 16.)

4 Procent				6 Procent							
		<i>t</i>	<i>s</i>			<i>t</i>	<i>s</i>				
beim Erwärmen,	15,2	0,9122	beim Abkühlen	85,4	0,9471	beim Erwärmen	14,9	0,7997	beim Abkühlen	91,0	0,8424
	68,7	0,9129		79,6	0,9226		50,7	0,8117		73,4	0,8319
	76,1	0,9536		74,0	0,9179		82,9	0,8225		61,6	0,8259
	81,4	0,9583		69,0	0,9136		89,2	0,8347		50,3	0,8231
	längere Zeit auf hoher Temp.				62,6		0,8930	90,7		0,8442	32,5
	91,5	0,9516		58,6	0,8926	2 Stunden auf hoher Temp.				22,2	0,8131
				52,3	0,8883		91,0	0,8424	nach 12 Std.	16,4	0,8106
				38,7	0,8823					15,4	0,8101
				22,6	0,8779						

Hier ist auffallend, dass der Widerstand während eines längeren Erhitzens sich merklich vermindert; es kann dies von einem Gehalt an Luft herrühren, der bei der hohen Temperatur ausgetrieben wird; dass aber dieser mögliche Gehalt an Luft auch sonst die Ursache der beobachteten Unregelmässigkeiten sei, ist deswegen unwahrscheinlich, weil auch nach vorausgegangenem Erhitzen beim Abkühlen wieder eine bedeutende Unstetigkeit eintritt. Und ferner spricht dagegen auch der Umstand, dass auch nach wiederholtem Erwärmen und Abkühlen diese Erscheinung beobachtet wurde, sie hatte dann vermuthlich ihren Grund darin, dass kleine Zwischenräume beim Erstarren sich gebildet hatten, die dann durch die schmelzende Legirung wieder ausgefüllt werden. So war z. B. das sechsprocentige Amalgam vor der mitgetheilten Messung schon drei- bis viermal auf nahe 100° erwärmt worden und wieder langsam abgekühlt.

Man könnte erwarten, dass eine derartige oft wiederholte Erwärmung schliesslich einen gleichmässigen Zustand erzeugen würde, sodass die Werthe nach und nach constant würden. Dies ist aber durchaus nicht der Fall; sobald man die Legirung mehrere Tage in kaltem Zustande stehen lässt, treten Veränderungen ein, deren Ende sich nicht feststellen lässt.

Eine Anzahl besonderer Versuche, die ich speciell mit Rücksicht auf die Wirkung einer wiederholten Erwärmung angestellt habe, gab übrigens doch einen Aufschluss über die Art der Veränderungen, welche hierbei auftreten. Eine besonders charakteristische Curve möge als Beispiel dienen, sie betrifft die Beobachtungen an einem zwölfprocentigen Zinnamalgalam, und zwar sind hier als Ordinaten direct die Ablesungen am Rheostaten II eingetragen, welche dem Widerstand direct proportional sind, auch wurde bei diesen Versuchsreihen von Temperaturcorrectionen Umgang genommen, da es sich ja nur um relative Grössen handelt. Die folgende Tabelle enthält die entsprechenden Zahlen.

Tabelle IV.

Wiederholte Erwärmung von zwölfproc. Zinnamalgalam. (Fig. 17).

Erwärmen		Abkühlen		zum zweiten Mal erwärmt		Abkühlen	
<i>t</i>	<i>R</i>	<i>t</i>	<i>R</i>	<i>t</i>	<i>R</i>	<i>t</i>	<i>R</i>
17,0	163,9	93,8	187,7	14,9	170,6	91,0	194,0
34,0	165,5	86,0	186,6	32,5	172,7	86,8	193,4
45,0	165,6	84,3	186,3	40,5	174,1	79,5	192,9
62,0	165,7	77,5	179,5	57,3	175,7	74,2	189,7
84,0	169,5	75,8	178,5	66,0	176,5	71,6	188,4
86,0	172,5	70,8	177,0	76,2	179,5	62,0	187,9
90,6	180,5	65,0	175,9	79,0	180,5	54,8	187,0
92,8	187,7	55,8	174,9	81,1	182,4	45,0	186,6
93,8	187,7	48,6	174,4	83,8	184,5	38,0	185,4
		34,3	172,5	88,5	190,3	22,8	184,5
		17,2	170,4	91,8	194,0	16,0	183,8

Ganz ähnliches Verhalten zeigten die übrigen Zinnlegirungen von ungefähr derselben Concentration, welche in der gleichen Weise untersucht wurden. Der Widerstand ändert sich anfangs bei steigender Temperatur nur ausserordentlich wenig, bis bei ungefähr 80° ein plötzliches Steigen

eintritt, worauf dann während eines längeren Erhitzens auf circa 94° der Widerstand einen constanten Werth annimmt.

Beim Abkühlen ist der Gang ähnlich; nur ist der Betrag der plötzlichen Aenderung kleiner, und der schliesslich resultirende Widerstand ist bedeutend höher als der ursprüngliche in Uebereinstimmung mit den auch bei Amalgamen von geringerem Procentgehalt beobachteten Erscheinungen. Beim zweiten Erwärmen ist der Verlauf ziemlich derselbe, man bemerkt aber, wie der Widerstand sich infolge davon mehr und mehr erhöht.

Was nun eine Erklärung dieser complicirten Vorgänge betrifft, so glaube ich, dass die plötzlichen Aenderungen im Widerstand, welche nicht nur bei den angeführten Beobachtungen, sondern auch bei den meisten der ausserdem noch angestellten Versuche in der Nähe von 80° erfolgen, während vorher sowohl als nachher der Gang des Widerstandes viel regelmässiger ist, die Vermuthung nahe legen, dass sich hier eine bestimmte Verbindung des Quecksilbers mit dem Zinn bildet, deren Leitungsfähigkeit dann aber bedeutend von dem Mittel aus den Bestandtheilen abweichen müsste.

Bestimmtere Behauptungen über diesen Punkt wage ich nicht aufzustellen, da es bei den an Zinn reicheren Amalgamen nicht gelungen ist, die Abhängigkeit ihrer Leitungsfähigkeit vom Procentgehalt in einer bestimmten Form darzustellen. Die Unmöglichkeit, hierfür constante Werthe zu erhalten, ist auch schon von Matthiessen¹⁾ hervorgehoben worden.

Was die Temperatur betrifft, bei welcher diese plötzlichen Aenderungen im Widerstand eintreten, so liegt dieselbe bei allen Versuchen zwischen 65 und 80° ; aber auch hier dürfte es kaum möglich sein, engere Grenzen zu erhalten, denn offenbar kommen dabei Erscheinungen mit ins Spiel, die dem übersättigten Zustand wässriger Salzlösungen ganz analog sind, und wie sie auch E. Wiedemann²⁾ auf Grund seiner Messungen der Volumenänderungen und der Abkühlungsgeschwindigkeiten bei anderen Metalllegirungen constatirt.

1) Matthiessen und Vogt, Pogg. Ann. 116. p. 369. 1862.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 228. 1883; 3. p. 237. 1876.

Thermoelectrisches Verhalten.

Nach den eben beschriebenen Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Quecksilber-Zinn-Legirungen, wie sie sich durch die Untersuchung des galvanischen Widerstands ergeben haben, wird man von vornherein in Bezug auf die thermoelectrischen Eigenschaften derselben keine grosse Regelmässigkeit erwarten dürfen, zumal da hier noch ein anderer Umstand ganz besonders ins Gewicht fällt.

Benutzt man nämlich ein in eine Glasröhre eingeschlossenes Amalgam als den einen Bestandtheil eines Thermoelements, so werden im Innern der Röhre, deren beide Enden ja auf verschiedenen Temperaturen sind, auch verschiedene Concentrationszustände herrschen, und dem entsprechend möglicherweise neue thermoelectrische Kräfte auftreten. Variirt man ausserdem die Temperatur der einen Löthstelle eines solchen Thermoelements, so findet jedenfalls beim Heruntergehen der Temperatur ein Festwerden oder Auskrystallisiren des gelösten Metalls statt, Erscheinungen, welche wahrscheinlich von Wärmeentwicklung begleitet sind und daher neue Störungen im Gange der thermoelectrischen Kraft hervorrufen können.

Ueber die Grösse der dadurch bedingten Unregelmässigkeiten fehlen uns alle Anhaltspunkte. Diese können allein wieder durch eine grosse Anzahl von Versuchen unter verschiedenen Umständen erhalten werden.

Ich habe daher bei den meisten von jenen Amalgamen, deren Leitungswiderstand gemessen wurde, auch die thermoelectrische Kraft bei verschiedenen Temperaturen beobachtet.

Die dabei benutzte Methode habe ich bereits beschrieben, es erübrigt nur noch einiges zu sagen über die Construction des Thermoelements.

Es wurde stets die thermoelectrische Differenz des zu untersuchenden Amalgams gegen Kupfer geprüft. Kupfer wählte ich aus mehreren Gründen. Einmal steht es dem Quecksilber sehr nahe in der thermoelectrischen Spannungsreihe; man konnte daher erwarten, dass bei dem geringen absoluten Betrag der auftretenden Kräfte, welche trotzdem mit grosser

Genauigkeit gemessen werden konnten, die kleinen Unterschiede, welche eine Veränderung des einen Metalls hervorruft, mit um so grösserer Deutlichkeit hervortreten würden. Ausserdem lässt sich zwischen Kupfer und Quecksilber oder einer Legirung des Quecksilbers mit anderen Metallen leicht durch Amalgamiren des Kupfers eine gleichmässige und sichere Verbindung herstellen. Endlich musste auch darauf Bedacht genommen werden, möglichst wenig Gelegenheit zur Entstehung fremder Thermoströme in den Drahtleitungen zu geben. Auch dieser Bedingung wird am leichtesten und einfachsten dadurch Genüge geleistet, dass man Kupfer als zweites Metall im Thermoelement verwendet, an welches sich dann die Kupferdrähte der Leitungen direct anschliessen.

Es könnte ein Bedenken gegen die Anwendung des Kupfers insofern entstehen, als ja dieses Metall selbst mit dem Quecksilber ein Amalgam bildet und so seine thermoelectrische Stellung im Laufe der Versuche ändern kann. Ich habe mich aber überzeugt, dass dies ohne Einfluss auf die Resultate ist. In der That amalgamirt sich ja stets nur die oberste Schicht des Kupferdrahtes, und diese ganz dünne Schicht Kupferamalgam spielt hierbei genau die gleiche Rolle, wie z. B. das Loth bei einer anderen thermoelectrischen Combination. Irgend eine Zwischenschicht ist bei derartigen Zusammenstellungen überhaupt nicht zu vermeiden. Löthet man nicht, sondern verbindet durch Klemmschrauben, so hat man immerhin an der Oberfläche der beiden Metalle eine oxydirte Schicht, und mir scheint gerade dieser dünne Ueberzug von Kupferamalgam leichter in stets gleichmässiger Weise herstellbar zu sein, als irgend eine andere Oberfläche. Es zeigte sich auch, dass nach monatelangem Arbeiten, wobei stets die Drähte mit Smirgelpapier gereinigt und immer wieder neu amalgamirt worden waren, das Innere des Kupferdrahtes noch durchaus nicht von Quecksilber angegriffen war. Der beste Beweis ist übrigens der, dass zwei Bestimmungen der thermoelectrischen Kraft: Kupfer-Quecksilber, die durch einen Zwischenraum von mehreren Monaten getrennt waren, ganz übereinstimmende Resultate ergaben [Vgl. Tab. VI].

Das Thermoelement war in der Weise zusammen-

gestellt, dass die beiden Enden der das Amalgam enthaltenden Glasröhre in cylindrische Blechgefässe durch seitliche Tubuli eingeführt waren. Ein wasserdichter Verschluss war mit durchbohrten und auseinandergeschnittenen Korken hergestellt. Bei Siedetemperatur erwiesen sich diese als ungenügend, es wurde daher später auf der einen Seite eine Art Stopfbüchse angebracht.

Die verticalen Enden der Glasröhren ragten durch eine Oeffnung im Deckel des Blechcylinders heraus, und zwei weitere Oeffnungen in diesem Deckel dienten dazu, ein Thermometer und den Stiel des Rührers hindurchzulassen.

In die beiden verticalen Endröhren wurden die Kupferdrähte eingetaucht in Form von circa 500 mm langen Bügeln, deren Enden 100 mm lang vertical nach abwärts gebogen waren. Die anderen Enden dieser Kupferbügel tauchten in zwei enge, dicht nebeneinander befindliche Glasröhren welche in einem grossen Wassergefässe hingen. In diese Glasröhren tauchten auch die Enden der Leitungsdrähte; ein wenig Quecksilber stellte die Verbindung her. Es war so dafür gesorgt, dass die Verbindungsstellen des Thermoelements mit den anderen Leitungen stets auf gleicher Temperatur waren.

Die Temperatur des kalten Wasserbades war meist Zimmertemperatur, bei einigen Versuchen wurde der betreffende Blechcylinder mit feinem Eis gefüllt.

Der andere Blechcylinder war mit Filz umgeben und mit warmem Wasser gefüllt. Hineingeleiteter Dampf diente zum Erwärmen.

Wie erwähnt, wurde jede Compensation des Stromes bei zwei verschiedenen Stellungen der beiden Commutatoren vorgenommen. Das Mittel aus diesen beiden Einstellungen auf dem Compensatordraht soll dann den wahren Werth ergeben. Bei hohen Temperaturen zeigte sich aber oft, dass bei drei hintereinander mit abwechselnden Stellungen der Commutatoren vorgenommenen Einstellungen die Werthe von eins und drei nicht genügend übereinstimmen; es wurde daher in solchen Fällen stets ein Satz von drei oder fünf Beobachtungen mit abwechselnden Stellungen

der beiden Commutatoren möglichst rasch hintereinander ausgeführt und dann das Mittel aus 1 und 3 mit 2 oder von 2 und 4 mit 3 combinirt etc. Dieses Verfahren gab selbst bei sehr kleinen Werthen der zu messenden Kräfte brauchbare Resultate.

Um über die auf solche Weise zu erreichende Genauigkeit, und zugleich auch über die Grösse der in Betracht kommenden Werthe Aufschluss zu geben, sei eine Beobachtungsreihe ausführlich mitgetheilt.

Dieselbe bezieht sich auf das Thermoelement: Kupfer — reines Quecksilber.

Die zwei ersten Spalten enthalten die Temperaturen der beiden Wasserbäder; in der dritten ist unter n die Ablesung am Compensatordraht plus dem dabei benutzten Widerstand des Stöpselrheostaten angeführt, und zwar ausgedrückt in Scalentheilen des Compensatordrahtes:

$$[1000 \text{ Scalenth.} = 1,068 \text{ S.-E. bei } 18^\circ],$$

die vierte Spalte enthält die Werthe:

$$\frac{E}{T-t} = \frac{n \cdot 1,068}{(T-t) \cdot 10000 \cdot 1000}.$$

Dabei ist der Werth des compensirenden Daniells = 1 gesetzt, um endlich die Variationen desselben zu eliminiren, enthält die letzte Spalte unter D die von dem Element am Galvanometer mit 10000 S.-E. erzeugten Ausschläge.

Tabelle V.

Thermoelectrische Kraft. Hg — Cu.

t	T	n	$\frac{E}{T-t}$	D	t	T	n	$\frac{E}{T-t}$	D
20,76	75,5	2941 574,2	$10^{-8} D$	188,9	20,74	39,07	910,4	$530,4 \cdot 10^{-8} D$	189,5
	75,1	2919 574,1				39,02	907,9	530,4	
	74,8	2898 573,2				38,98	905,7	530,3	
	74,5	2876 572,0							
20,75	46,84	1322 541,2		189,3	20,77	30,04	448,1	516,2	189,8
	46,74	1318 541,4				30,03	449,0	517,4	
	46,64	1316 542,9				30,03	449,8	518,8	

Es ergeben sich hieraus die folgenden Mittelwerthe:

$\frac{T+t}{2}$	$\frac{E}{T-t}$	D	$D = 190,0$
47,9	573,4 · 10 ⁻⁸ D.	188,9	570,1 · 10 ⁻⁸ D.
88,7	541,8	189,3	539,8
29,9	530,4	189,5	529,0
25,4	517,5	189,8	517,0

In der letzten Spalte stehen hier die Werthe von $E/(T-t)$, wie sie sich gestalten, wenn man sie auf denselben Werth des Normalelementes bezieht (nämlich denjenigen Werth, bei welchem es den Ausschlag 190,0 Scalenth. gibt). Man sieht aus dem mitgetheilten Beispiel zugleich, wie gross ungefähr die Schwankungen des Daniell-Elementes während einer Versuchsreihe sind; im vorliegenden Falle ungefähr 0,5 Proc. im Verlaufe von etwa zwei Stunden; dies ist in der That der gewöhnliche Betrag der Schwankungen.

In Betreff der in Betracht kommenden Grössen ergibt sich ferner aus dieser Tabelle: Die thermoelectromotorische Kraft des Elementes Quecksilber — Kupfer beträgt z. B. bei einer Temperaturdifferenz von $30,0 - 20,8 = 9,2^\circ$ ungefähr 50 Milliontel Volt. Von dieser Grösse ist bei den vorliegenden Beobachtungen der hundertste Theil noch genau ermittelt.

Vergleichsweise sei bemerkt, dass nach Kohlrausch und Ammann¹⁾ die thermoelectrische Kraft eines Elementes Eisen — Neusilber bei einer Temperaturdifferenz von etwa 10 Grad 150 Milliontel Volt beträgt.

Was nun die Berechnung einer Constanten aus diesen Beobachtungen betrifft, so wurde dabei die Formel von Avenarius zu Grunde gelegt:

$$E = A(T-t) + b(T^2 - t^2).$$

Zur Berechnung bequemer ist die Form:

$$\frac{E}{T-t} = A + b(T+t),$$

oder wenn a für die Mitteltemperatur 25° gilt:

$$a = \frac{E}{T-t} - b(T+t-50).$$

1) Kohlrausch u. Ammann, Pogg. Ann. 146. p. 456. 1870.

Hiernach erhält man aus obigen Beobachtungen für die thermoelectrische Kraft α des Elementes: Hg — Cu pro 1° Temperaturdifferenz bei der Mitteltemperatur 25° der beiden Löthstellen:

$$\alpha = 516,6 \cdot 10^{-8} \text{ D.,}$$

die zweite thermoelectrische Constante b hat den Werth:

$$b = 1,31.$$

Um die Uebereinstimmung zu zeigen, welche verschiedene Messungen derselben Combination, reines Hg — Cu ergeben, sei nochmals die obige Versuchsreihe angeführt neben einer anderen, die zwei Monate früher erhalten wurde:

Tabelle VI.

Thermoelectrische Kraft. Hg — Cu.

2. Mai		1. Juli	
$\frac{T+t}{2}$	E	$\frac{T+t}{2}$	E
46,0	574,8	—	—
42,5	565,3	42,9	570,1
32,0	534,2	33,7	539,8
27,9	524,9	29,9	529,0
24,8	513,8	25,4	517,0
$\alpha = 516,0$		$\alpha = 516,6$	
$b = 1,43$		$b = 1,31$	

Die Einheit, welche den Zahlen für $E/(T-t)$ sowie für α und b zu Grunde liegt, ist hier wie in allen folgenden Tabellen: Daniell. 10^{-8} .

Bei den Legirungen des Quecksilbers mit Zinn und anderen Metallen handelte es sich nun zunächst darum, zu ermitteln, wie weit sich dieselben dem Gesetz von Avenarius anschmiegen. Eine grosse Anzahl von Versuchen mit Zinnamalgamen diente diesem Zweck. Um zu erfahren, ob die Mitteltemperatur von wesentlichem Einfluss sei, wurden viele Amalgame in der Weise untersucht, dass man zuerst bei zwei höheren Temperaturen der Löthstellen beobachtete, dann bei zwei ziemlich niedrigen. Es war z. B. zuerst das kalte Wasserbad auf Zimmertemperatur, die des warmen variierte zwischen Zimmertemperatur und 100°; dann wurde

eine zweite Versuchsreihe angestellt mit 0° an der einen Seite, während die andere zwischen 40° und etwa 20° geändert wurde.

Von diesen Versuchen geben die folgenden Tabellen zwei Beispiele: ein Zinnamalgalam mit 4 Proc. Gehalt an Zinn und eines von 5 Proc. Es waren dies Vorversuche, welche sich auf einen anderen Werth des D.-E. beziehen. Die absoluten Werthe der Zahlen sind daher mit den in späteren Tabellen enthaltenen nicht direct vergleichbar. Die einzelnen Zahlen sind Mittelwerthe aus je vier bis fünf Beobachtungen.

Auf Grund derselben sind die Curven in Fig. 18 gezeichnet.

Die Mitteltemperaturen sind als Abscissen, $E/(T - t)$ als Ordinaten eingetragen.

Tabelle VII.

Thermoelectrisches Verhalten von Zinnamalgalamen
bei verschiedenen Mitteltemperaturen. Fig. 18.

4 Proc. Zinn			5 Proc. Zinn		
	$\frac{1}{2}(T+t)$	$E/(T-t)$		$\frac{1}{2}(T+t)$	$E/(T-t)$
Das kalte Wasserbad auf Zimmertemperatur	52,3	555,1	Das kalte Wasserbad auf Zimmertemperatur	52,6	467,0
	47,4	539,0		49,0	471,7
	43,9	534,9		44,1	467,9
	40,1	528,0		42,2	465,7
	37,7	523,8		39,8	459,3
	35,3	521,3		37,1	460,5
	32,8	506,3		34,5	458,6
	30,5	501,0		32,2	451,6
	28,3	493,3		30,1	450,4
	25,8	487,0		28,3	446,2
Das kalte Wasserbad auf Null	22,8	468,3	Das kalte Wasserbad auf Null	25,3	436,1
	22,7	466,2		15,9	423,8
	18,7	461,6		12,8	414,9
	16,7	452,3		11,2	411,4
	14,7	448,0		9,4	407,6
	12,5	441,4			

Schon die einzelnen Beobachtungen ergaben hier bei weitem nicht jene Uebereinstimmung, wie bei reinem Quecksilber, und die Curven zeigen am besten, wie stark die Abweichungen im Gange der thermoelectrischen Kraft von der Geraden sind; doch erkennt man aus denselben, dass die beiden Versuchsreihen bei hoher und bei niedriger Mittel-

temperatur sich ziemlich gut aneinander anschliessen. Die Abweichungen von der geraden Linie sind ziemlich gleich gross nach beiden Seiten hin und mögen wohl ihren Grund in den während der Messung selbst vor sich gehenden molecularen Veränderungen haben. So grosse Unstetigkeiten, wie sie in der galvanischen Leitungsfähigkeit bei den Amalgamen von höherem Procentgehalt auftraten, sind hier nicht bemerkt worden. Es ist dies in Uebereinstimmung mit Beobachtungen von v. Obermayer¹⁾, welcher fand, dass das thermoelectrische Verhalten von Metallen und Legirungen beim Durchgang durch den Schmelzpunkt keinerlei Unstetigkeiten einführt.

Es schliessen sich auch hier die ganz wenig concentrirten Amalgame dem reinen Quecksilber nahe an, bei den mehr concentrirten zeigen sich die Unregelmässigkeiten bald in grösserem, bald in geringerem Grade. Die beiden angeführten Beispiele sind von wenig verschiedenem Procentgehalt, das vierprocentige verläuft nicht so unregelmässig, das fünfprocentige ist eines von denen, welche bedeutendere Abweichungen zeigten.

Auch ein und dasselbe Präparat verhielt sich in dieser Hinsicht bei wiederholten Untersuchungen verschieden.

Um über den Einfluss der Menge des zugesetzten Zinns auf die thermoelectrische Stellung des Amalgams Aufschluss zu erhalten, wurde eine Versuchsreihe mit verschiedenem Procentgehalt unter gleichen Umständen durchgeführt. Tabelle VIII enthält die betreffenden Resultate für Amalgame von 0,5 bis 6 Proc.

In derselben ist unter p die Menge des zu 100 Theilen reinen Quecksilbers zugesetzten Zinns angegeben und zugleich das daraus resultirende Molecularverhältniss beider Bestandtheile beigefügt; die folgenden Spalten enthalten die Temperaturen der beiden Löthstellen etc.

Die beiden letzten Spalten geben die thermoelectrischen Constanten, und zwar bezieht sich a wieder wie beim reinen Quecksilber auf die Mitteltemperatur 25°.

1) v. Obermayer, Wien. Ber. (2) 71. p. 696. 1876.

Tabelle VIII.

Zinnamalgame von verschiedenem Procentgehalt. Fig. 19.

p	t	T	$E/(T-t)$	a	b	p	t	T	$E/(T-t)$	a	b
0,5 $Hg_{118}Sn$	16,8	71,6	539,0	496,7	1,21	4,0 $Hg_{59}Sn_4$	16,1	96,4	478,8	—	—
	16,9	56,9	525,1				16,2	82,9	453,9		
	17,0	43,3	506,2				16,4	61,3	434,1		
	17,0	29,2	489,4				16,5	41,6	414,5		
1,0 $Hg_{59}Sn$	17,3	73,4	512,0	474,6	1,06	5,0 $Hg_{59}Sn_5$	16,6	31,6	401,0	—	—
	17,5	54,4	492,0				17,0	25,4	380,4		
	17,7	42,7	479,0				19,3	59,5	460,3		
	17,9	29,1	467,9				19,5	48,7	454,6		
2,0 $Hg_{39}Sn_2$	17,5	52,9	488,2	473,8	0,80	6,0 $Hg_{39}Sn_6$	19,8	37,9	449,5	—	—
	17,7	42,7	483,8				20,0	30,5	442,0		
	17,9	38,4	478,9				17,4	94,3	552,7		
	18,0	31,6	473,6				17,5	80,0	540,1		
3,0 $Hg_{39}Sn_3$	16,3	78,6	404,4	384,8	0,72		17,5	66,3	516,6	—	—
	16,5	60,5	381,7				17,6	43,9	465,1		
	16,7	40,5	369,0				17,7	30,2	451,2		
	16,8	29,7	361,8								

Die entsprechenden Curven sind enthalten in Fig. 19. Dort ist auch die Curve für reines Quecksilber eingetragen.

Ein Vergleich mit dem thermoelectrischen Verhalten des reinen Quecksilbers zeigt, dass kleine Zusätze an Zinn zum Quecksilber die thermoelectrische Differenz zwischen Kupfer und Quecksilber verringern, bis zu ungefähr 3 Proc.; weitere Zusätze bringen das Amalgam wieder dem reinen Quecksilber näher.

Bei diesen Amalgamen von höherem Procentgehalt machen sich aber, wie oben schon auseinandergesetzt worden, bedeutendere Unregelmässigkeiten geltend, welche es nicht erlauben, sichere Werthe für die thermoelectrischen Constanten anzugeben. Daher sind auch für die drei letzten Legirungen der Tabelle keine Werthe von a und b ausgerechnet, und von einer weiteren Verfolgung durch alle Grade der Concentration hindurch bis zum reinen Zinn wurde aus dem gleichen Grunde zunächst abgesehen.

Amalgame von verschiedenen Metallen.

Will man die Legirungen des Quecksilbers mit verschiedenen anderen Metallen untereinander in Bezug auf

ihre electricischen Eigenschaften vergleichen, so ergibt sich aus den vorausgehenden Untersuchungen, dass man sich dabei, um bestimmte vergleichbare Zahlen für galvanische Leitungsfähigkeiten und thermoelectricische Constanten zu erhalten, auf solche Concentrationsgrade beschränken muss, bei denen noch keine Trennung des Amalgams in verschiedene Bestandtheile eintritt. Diese Concentrationsgrenze liegt bei mehreren Metallen wie Zinn, Zink, Cadmium bei ungefähr 1,5 Proc., bei einigen, z. B. Blei, liegt sie etwas höher, bei anderen, wie Wismuth, etwas tiefer.

Von solchen Legirungen des Quecksilbers mit sehr geringen Mengen verschiedener Metalle habe ich eine Reihe sowohl auf Leitungsfähigkeit, als auch auf ihre thermoelectricische Stellung geprüft.

Es waren die Amalgame von Zinn, Zink, Blei, Silber, Cadmium, Wismuth.

Die angewandten Concentrationsgrade waren 0,25, 0,5, 1,0 Gewichtstheile des fremden Metalles auf 100 Theile Quecksilber.

Bei diesen dünnflüssigen Amalgamen konnte man sich zur Bestimmung des Temperaturcoefficienten der galvanischen Leitungsfähigkeit der einfacheren Methode bedienen, dass man die das Amalgam enthaltende Glasröhre abwechselnd in ein kaltes und ein warmes Wasserbad tauchte. Meistens wurden auf diese Weise fünf aufeinander folgende Messungen ausgeführt.

Die thermoelectricische Stellung wurde aus Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen der warmen Löthstelle ermittelt.

Tab. IX gibt die so erhaltenen Resultate, und zwar unter p die Menge des zu 100 Theilen Quecksilber zugefügten Metalles nebst Verhältniss der Atomgewichte.

s sind die specifischen Widerstände bei der Temperatur t bezogen auf Hg von 18° ,

s_{18} der specifische Widerstand des Amalgams bei 18° ,

k der Temperaturcoefficient in Bruchtheilen von s_{18} .

Die folgenden Spalten enthalten dann die Resultate der thermoelectricischen Untersuchung, und zwar sind:

t und T die Temperaturen der Löthstellen,
 $E/(T-t)$ die thermoelectrische Kraft gegen Kupfer
für 1° Temperaturdifferenz, berechnet, wie früher gezeigt
worden.

a Dieser Werth für die Mitteltemperatur $\frac{1}{2}(T+t)=25^\circ$,

b ist die zweite Constante der thermoelectrischen Kraft.

a und b beziehen sich auf die Einheit: Daniell $\cdot 10^{-9}$.

Tabelle IX.

Specifischer Widerstand und thermoelectrische Constanten verschiedener
Amalgame.

Quecksilber-Zinn-Legirungen.

p	t	s	s_{18}	k	Thermoelectr. Constante (vgl. Tab. VII)
0,5 $Hg_{113}Sn$	16,7	0,9403	0,9421	0,000 900	$a = 496,7$ $b = 1,21$
	20,6	0,9446			
	40,9	0,9592			
	47,6	0,9643			
	58,8	0,9755			
	64,7	0,9798			
1,0 $Hg_{55}Sn$	70,5	0,9849	0,9210	0,000 979	$a = 474,6$ $b = 1,06$
	91,3	1,0042			
	17,8	0,9214			
	35,5	0,9362			
	41,9	0,9427			
	51,5	0,9525			
73,1 88,2	59,8	0,9598	0,9210	0,000 979	$a = 474,6$ $b = 1,06$
	73,1	0,9709			
	88,2	0,9874			

Quecksilber-Silber-Legirungen.

p	t	s	s_{18}	k	t	T	$E/(T-t)$	a	b
0,25 $Hg_{110}Ag$	17,2	0,9948	0,9985	0,00118	17,4	65,6	527,7	490,6	1,17
	39,5	1,0276			17,4	43,0	504,2		
	17,4	0,9976			17,4	31,8	489,8		
	37,8	1,0188							
0,5 $Hg_{108}Ag$	17,6	1,0007	0,9984	0,00105	16,5	69,7	524,0	488,6	0,97
	17,9	0,9940			16,6	47,5	499,0		
	42,9	1,0245			16,6	31,9	487,2		
	17,2	1,0009							
1,0 $Hg_{54}Ag$	16,1	0,9811	0,9980	0,00081	17,1	71,8	532,0	466,2	1,14
	48,3	1,0105			17,0	44,1	499,1		
	16,3	0,9944			17,2	29,1	483,0		
	39,9	1,0137							
16,8	0,9970								

Quecksilber-Blei-Legirungen.

p	t	s	s_{15}	k	t	T	$E/(T-t)$	a	b
0,25 Hg_{414}Pb	16,8	0,9827							
	36,5	0,9894			17,8	72,3	540,6		
	16,9	0,9831	0,984	0,00086	17,8	44,6	503,8	495,0	0,86
	34,6	0,9979			17,8	30,4	489,0		
	17,0	0,9829							
0,5 Hg_{307}Pb	16,4	0,9713							
	43,8	0,9883			16,8	69,0	524,2		
	16,6	0,9710	0,972	0,00075	16,8	45,3	492,6	486,0	1,34
	40,8	0,9897			16,8	33,2	489,1		
	16,8	0,9702							
1,0 $\text{Hg}_{207}\text{Pb}_2$	16,0	0,9462							
	41,7	0,9673			17,4	65,4	504,9		
	16,1	0,9464	0,948	0,00087	17,4	44,9	488,5	465,2	1,36
	39,1	0,9656			17,3	30,7	460,9		
	16,3	0,9469							

Quecksilber-Zink-Legirungen.

0,25 Hg_{180}Zn	17,8	0,9853							
	44,8	1,0042			18,1	71,1	535,4		
	17,9	0,9825	0,983	0,00080	18,1	44,9	508,0	491,3	1,16
	41,5	1,0019			18,1	30,7	489,8		
	18,1	0,9829							
0,5 Hg_{83}Zn	18,8	0,9431							
	35,6	0,9601			13,9	66,6	515,9		
	14,0	0,9422	0,946	0,00088	14,0	43,5	489,3	483,4	1,01
	32,8	0,9582			14,0	30,2	477,7		
	14,2	0,9427							
1,0 $\text{Hg}_{33}\text{Zn}_2$	14,6	0,9074							
	37,6	0,9252			16,0	63,4	433,3		
	14,7	0,9053	0,9089	0,00097	16,0	47,2	419,2	387,7	1,71
	34,4	0,9238			15,9	31,6	379,1		
	14,8	0,9058							

Quecksilber-Cadmium-Legirungen.

0,25 Hg_{314}Cd	18,3	0,9916			18,1	74,0	530,5		
	43,3	1,0230	0,992	0,00125	18,1	45,7	500,4	480,5	1,25
	18,4	0,9924			18,1	30,7	479,0		
0,5 Hg_{111}Cd	18,1	0,9627							
	34,4	0,9762			17,7	73,2	533,6		
	18,2	0,9637	0,964	0,00073	17,8	44,9	499,7	482,9	1,26
	33,0	0,9738			17,8	31,5	482,0		
1,0 Hg_{54}Cd	18,3	0,9647							
	16,9	0,9346							
	47,3	0,9576			17,7	71,4	517,8		
	17,3	0,9337	0,934	0,00086	17,8	46,4	490,0	482,2	0,82
	43,4	0,9551			17,8	30,5	481,5		
	17,6	0,9336							

Quecksilber-Wismuth-Legirungen.

p	t	s	s_{15}	k	t	T	$E/(T-t)$	a	b
0,25 Hg_{116}Bi	17,1	0,9974							
	36,9	1,0145							
	17,1	0,9959	0,9972	0,00089	18,0	68,5	511,8	471,3	1,12
	35,0	1,0117			18,0	44,2	484,9		
	17,2	0,9961			18,0	30,5	469,5		
0,5 Hg_{108}Bi	18,3	0,9886							
	58,8	1,0220							
	18,9	0,9878	0,9874	0,00088	17,7	55,0	476,5	454,7	0,96
	52,6	1,0180			17,9	40,1	462,5		
	19,0	0,9879			18,0	31,2	453,9		
1,0 Hg_{104}Bi	19,0	0,9876							
	48,2	1,0130							
	19,2	0,9867	0,9861	0,00089	18,0	62,4	453,1	423,2	0,93
	44,6	1,0091			18,1	41,9	432,6		
	19,4	0,9871			18,1	29,7	422,6		

Von den untersuchten Amalgamen sind einige von gleichem Procentgehalt auch von Matthiessen auf ihre Leitungsfähigkeit geprüft worden. Die Vergleichung seiner Zahlen mit den meinen zeigt nach gehöriger Reduction derselben genügende Uebereinstimmung bei Blei, Zinn, Wismuth; bei Zink und Silber treten Differenzen auf. Cadmiumamalgame sind von Matthiessen nicht untersucht worden.

Ein Ueberblick über die Tabelle zeigt, wie bei fortschreitender Concentration des Amalgams sowohl der spezifische Leitungswiderstand als auch die thermoelectrische Differenz gegen das reine Kupfer abnimmt. Für den spezifischen Widerstand hat dies nichts Auffallendes, da ja alle untersuchten Metalle, bis auf das Wismuth, bessere Leiter sind als Quecksilber, und beim Wismuth hat Matthiessen gezeigt, dass zwischen 1 und 2 Proc. ein Wendepunkt eintritt. Anders aber verhält sich die Sache mit der thermoelectrischen Stellung.

Betrachtet man nämlich die thermoelectrischen Spannungsreihen, wie sie für die reinen Metalle in festem Zustande von Seebeck, Hankel, Matthiessen u. a. aufgestellt sind, (welche Spannungsreihen allerdings unter sich erheblich differiren) so liegen von den hier verwendeten Metallen einige zwischen Kupfer und Quecksilber, wie Zinn und Blei, andere

wie Cadmium, Silber liegen diesseit des Kupfers, wieder andere, wie Wismuth, jenseit der Quecksilbers.¹⁾

Tabelle IX zeigt aber, dass alle untersuchten Legirungen mit Kupfer combinirt kleinere thermoelectrische Kräfte geben, als reines Quecksilber: der Zusatz von irgend einem der untersuchten Metalle zum Quecksilber bringt also bei den hier verwendeten Mengenverhältnissen das Quecksilber näher dem Antimon, auch sogar bei Wismuth ist dies der Fall, welches doch in festem Zustande ganz auf der entgegengesetzten Seite der Spannungsreihe steht.

Vergleicht man galvanischen Leitungswiderstand und thermoelectrische Constante, so ergibt sich im allgemeinen mit der Zunahme des specifischen Widerstandes eine Zunahme der thermoelectrischen Differenz gegen Kupfer. Hier von machen blos die Cadmiumamalgame eine Ausnahme, indem sich die thermoelectrische Constante a mit zunehmendem Procentgehalt nur sehr wenig ändert, sogar ein wenig zunimmt, während der Leitungswiderstand bedeutend kleiner wird.

Je grösser aber der specifische Widerstand des Amalgams, desto näher steht dasselbe auch in thermoelectrischer Beziehung dem reinen Quecksilber.

Der Betrag der auftretenden Unterschiede ist allerdings nicht gross, die Werthe von s bewegen sich in der ganzen Versuchsreihe in einem Intervall von etwa zehn Proc., und auch die Zahlen für a zeigen nicht sehr viel grössere Unterschiede (während z. B. für die verschiedenen Härtegrade des Stahles nach Strouhal und Barus die Werthe von a um mehr als das Dreifache ihres eigenen Betrags differiren).

Man hätte zwar grössere Unterschiede der Constanten erhalten können, wenn man die Menge des dem Quecksilber zugesetzten Metalles steigerte, allein dann lassen sich aus den früher schon angegebenen Gründen keine vergleichbaren Resultate gewinnen.

Man hat durch den Zusatz gleicher Mengen verschiedener Metalle zu Quecksilber ein Mittel an der Hand, die chemische Natur dieses Grundmaterials successive zu än-

1) Hier ist die Reihe von Matthiessen zu Grunde gelegt.

dern und den Einfluss solcher Aenderungen auf die electrischen Eigenschaften der so erhaltenen Amalgame zu studiren.

Von besonderem Interesse wird dieser Gesichtspunkt, wenn man die thermoelectrische Stellung verschiedener gleich concentrirter Amalgame ins Auge fasst. Man gelangt so zur Aufstellung einer thermoelectrischen Spannungsreihe für die Metalle in gelöstem Zustande.

Man kann nämlich annehmen, dass bei derartigen Auflösungen der Metalle in Quecksilber — und als solche kann man ja wohl Amalgame von so geringem Procentgehalt betrachten — die Structurverschiedenheiten, die dem Metalle in festem Zustande anhaften, ganz eliminirt sind, und gerade diese Structurverschiedenheiten sind es ja, die die grossen Differenzen hervorbringen, welche sich in den von verschiedenen Autoren angestellten Spannungsreihen finden.

Bei diesen Lösungen tritt dagegen der Einfluss der chemischen Natur der einzelnen Metalle mehr in den Vordergrund, ohne dass ihr metallischer Charakter verloren geht.

Die Concentration wird allerdings hierbei auch von Einfluss sein auf die sich ergebende Reihenfolge, da ja natürlich mit steigendem Gehalt an fremdem Metall die Reihe sich der der festen Metalle nähern muss. Direct vergleichbar sind daher nur Amalgame, welche gleiche Mengen der verschiedenen Metalle in je 100 Theilen Quecksilber enthalten.

Folgendes ist z. B. die so gefundene Reihe, wenn 0,5 Gewichtstheile des fremden Metalls in 100 Theilen Quecksilber aufgelöst sind.

Zinn, Silber, Blei, Zink, Cadmium, Wismuth.

Versuchsweise wurden auch die Werthe von α berechnet für Legirungen, welche der molecularen Zusammensetzung $Hg_{100}M$ entsprechen würden, wo M irgend eines der geprüften Metalle bedeutet. Die Berechnung geschah durch lineare Interpolation aus den Beobachtungen in Tabelle IX. (Allerdings ist die Anzahl der verschiedenen untersuchten

Concentrationsgrade zu gering, alsdass man zu einer solchen Interpolation streng berechtigt wäre.) Es ergibt sich aber blos für Cadmium eine erhebliche Abweichung von der obigen Reihenfolge. Die so erhaltenen Werthe sind nämlich:

	Gegen Cu	Gegen Hg
für Hg_{100} Sn $a = 490,0$		26,8
Hg_{100} Ag	488,2	28,1
Hg_{100} Cd	482,7	33,6
Hg_{100} Pb	464,4	51,9
Hg_{100} Zn	457,5	60,8
Hg_{100} Bi	422,1	94,2

Die Zahlen der zweiten Reihe enthalten die thermoelectrischen Kräfte betreffend Amalgame gegenüber reinem Hg, und ergeben sich aus dem Werth $Hg - Cu = 516,3$ durch einfache Subtraction.

Schliesslich möchte ich noch darauf hinweisen, wie auch in anderer Hinsicht die Eigenschaften des Quecksilbers für thermoelectrische Untersuchungen mit Vortheil benutzt werden können. Nämlich durch Anwendung des Quecksilbers als Vergleichsmetall.

Handelt es sich blos um die Grösse einer thermoelectrischen Kraft, so ist ja der Vergleich mit Hydroelementen vollständig ausreichend und führt zu absolut vergleichbaren Werthen, sobald man ein bekanntes Element als Vergleichselement zu Grunde legt.

Zur Festlegung der thermoelectrischen Stellung einer Substanz ist aber auch ein Fixpunkt nöthig, von dem aus gerechnet wird, und dieser wird bis jetzt von den verschiedenen Beobachtern verschieden angenommen, sodass man auf grosse Schwierigkeiten stösst, sobald man die Angaben derselben vergleichbar machen will. Denn über die Beschaffenheit der zu Grunde liegenden Vergleichsmetalle wie: „weiches Blei, chemisch reiner Silberdraht“ etc. hat man in der Regel gar keine Anhaltspunkte und, es lassen sich solche Metalle jedenfalls nur sehr schwer in gleicher Beschaffenheit wieder herstellen, auch über etwaige Veränderungen, die ein

solcher Draht im Laufe der Zeit erleidet, bleibt man ganz im Unklaren.

Dagegen eignet sich als unveränderliche Vergleichsgrösse in vorzüglicher Weise das reine Quecksilber, und zwar genau aus den gleichen Gründen, welche dasselbe auch als Material zur Herstellung eines reproducirbaren Widerstandsmaasses so sehr geeignet erscheinen lassen.

Ich erinnere ausserdem nur noch an den einen Umstand, dass Quecksilber die einzige Substanz ist, die nach Beobachtungen von Matteucci sowohl als von Magnus¹⁾ keinen Thermostrom entwickelt, wenn man einen kalten Theil desselben mit einem warmen in Berührung bringt.

Man wird allerdings nicht alle anderen Metalle direct mit Quecksilber combiniren und die thermoelectromotorische Kraft solcher Elemente messen; dies dürfte sich aus verschiedenen Gründen nicht empfehlen. Aber man wird von allen Einwürfen gesichert sein, wenn man bei Aufstellung einer thermoelectrischen Reihe die sämmtlichen zu untersuchenden Substanzen mit irgend einem beliebigen Metall z. B. mit einer käuflichen Sorte Kupferdraht — dessen Verwendung sonst sehr bequem ist — zu einem Thermoelement zusammenstellt, und dann durch die Bestimmung der thermoelectrischen Stellung dieses Drahtes gegenüber dem reinen Quecksilber die so erhaltenen Resultate allgemein vergleichbar macht.

Zum Schlusse dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, auf dessen Anregung diese Arbeit unternommen wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine vielfache Unterstützung, die er mir bei der Ausführung derselben in der freundlichsten Weise stets zu Theil werden liess.

1) Magnus, Pogg. Ann. 83. p. 469. 1851.

VI. Ueber die Mitführungstheorie der Thermo-electricität; von F. Kohlrausch.

In der neuen Untersuchung des Hrn. Budde über die Theorie der thermoelectrischen Kräfte¹⁾ wird unter anderem ein Vergleich gezogen zwischen einerseits der allgemein üblich gewesenen Auffassung, welche den Sitz der thermoelectrischen Kraft in den Löthstellen der verschiedenen Leiter sucht — Contacttheorie —, unter besonderer Bezugnahme auf Clausius' bekannte Abhandlung²⁾ und auf den früheren Aufsatz von Budde³⁾ selbst, und andererseits einer abweichenden, von mir früher entwickelten Anschauung, nach welcher die thermoelectromotorische Kraft in dem Wärmestrome zu suchen ist, welcher in jeder thätigen Thermosäule stattfindet — Mitführungstheorie. Ich hatte damals gezeigt, dass man durch einfache Annahmen über die wechselseitige Mitführung von Electricität und Wärme die bekannten Erscheinungen der Thermo-electricität vollständig erklären kann.⁴⁾

Hr. Budde bestreitet das letztere nicht. Er gibt sogar einige weitere Entwicklungen der Mitführungstheorie, indem er den Zusammenhang der thermoelectrischen Kräfte mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen eingehender untersucht, als ich damals gethan hatte. Allein er findet in der Mitführungstheorie ein aus der mechanischen Wärmetheorie abgeleitetes inneres Bedenken und dann in dem Wesen der Wärme ein zwingendes Hinderniss gegen meine Auffassung und schliesst diesen Theil seiner Abhandlung (p. 294) mit der Bemerkung, er glaube hiernach, dass die von Kohlrausch befürwortete Theorie fallen zu lassen ist.

Ich beabsichtige nicht, so wenig wie früher, eine Untersuchung darüber zu führen, welche von beiden Theorien die

1) Budde, Wied. Ann. 21. p. 277. 1884.

2) Clausius, Pogg. Ann. 90. p. 513. 1853.

3) Budde, Pogg. Ann. 153. p. 343. 1874.

4) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875; Gött. Nachr. 1874. p. 65. (Die letztgenannte Veröffentlichung ging übrigens dem ersten Aufsätze von Budde voran.)

grössere Wahrscheinlichkeit hat. Die experimentelle Kenntniss der Thermoelectricität scheint mir auch jetzt nicht so weit vorgedrückt zu sein, dass man aus den Thatsachen heraus zwischen beiden Auffassungen entscheiden könnte. Ich wünsche hier nur, die beiden Bedenken des Verfassers zu beleuchten.

Hr. Budde sagt erstlich, dass die Mitführungstheorie mit den Forderungen des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie nur dann in Uebereinstimmung sei, wenn die Thermokette sich durch einen zweigliedrigen (quadratischen) Ausdruck als Function der Temperatur darstelle, hält das letztere aber für höchst unwahrscheinlich. Bekanntlich hatte zuerst Avenarius¹⁾ die von Budde bestrittene Behauptung aufgestellt. Beobachtungen von Tait²⁾ hatten für viele Substanzen in auffälligem Maasse dasselbe Gesetz ergeben. Eigene mit H. Ammann³⁾ angestellte Versuche hatten mich selbst früher durch den unerwarteten genauen Anschluss der Resultate an quadratische Formeln überrascht. Der Widerspruch Budde's bezieht sich nicht auf diese Versuche, sondern er sagt: „bei grosser Erwärmung oder starker Erkältung gehen bekanntlich manche Metalle in andere Modificationen über, da wird nun wohl niemand vermuthen, dass die Coëfficienten der beiden Glieder während der Modification constant bleiben“. Dieses will ich gern zugeben, aber ich meine, dass ein in diesem Sinne modificirtes Metall keinen Anspruch mehr darauf erheben kann, derselbe Körper zu sein, wie früher, und dass man deswegen die Forderung, welche Budde doch nur für denselben Körper aufstellte, fallen lassen muss.

Der Verfasser findet aber auch selbst den schwersten Einwand nicht auf dieser Seite, sondern auf einer anderen, die jetzt besprochen werden soll.

Um die sogenannte Peltier'sche Wärme zu erklären, hatte ich unterstellt, dass die strömende Electricität Wärme

1) Avenarius, Pogg. Ann. 99. p. 406. 1863.

2) Tait, Trans. Edinb. Soc. (1) 27. p. 125. 1872—1873.

3) F. Kohlrausch und H. Ammann, Pogg. Ann. 141. p. 460. 1870.

mit sich fortführe. Ich sagte damals nach dem Hinweise auf die Wiedemann-Franz'schen Versuche über Proportionalität zwischen Wärme- und Electricitätsleitung in Metallen: „Jedenfalls liegen in der Wärme und Electricität zwei irgendwie verwandte Dinge vor, welche denselben Raum ausfüllen; und man mag dieselben auffassen, wie man will, so ist zu vermuthen, dass die Bewegung des einen von ihnen auch auf das andere einen bewegenden Einfluss äussert.“ Ich hob noch als einen offenbaren Zusammenhang zwischen Thermoelectricität und Leitungsvermögen hervor, dass die thermoelectrisch wirksamsten Körper durchweg schlechte Leiter sind; ich wies schliesslich auf die Thatsache hin, dass die sogenannte Pyroelectricität sich nur während der Abkühlung oder während der Erwärmung zeigt, also nur dann, wenn die Körper von einem Wärmestrom durchflossen werden.

Hr. Budde findet nun die Annahme, dass die Wärme von der Electricität fortgeführt werde, in dem einfachsten Falle widersinnig. Er meint, es habe keinen Sinn, zu sagen, dass in einem Drahte von constanter Temperatur (der von einem electrischen Strome durchflossen wird) die Wärme, die doch keine Substanz, sondern nur Energie ist, sich bewege. Es können wohl, sagt er, Differenzen der Wärmevertheilung sich ausgleichen, aber wo keine Differenzen sind, ist auch nichts da, dem man die Strömung zuschreiben könnte.

Diese Behauptung, welche allerdings die Erklärung der Peltier'schen Wärme durch Fortführung ausschliessen würde, leuchtet mir nicht ein. Wärme mag sein, was sie wolle; wenn sie überhaupt beweglich ist, so scheint mir, dass die Bewegung, die Ersetzung einer Menge an einem Orte durch eine benachbarte, während die erstere Menge sich nach einem anderen Orte begibt und daselbst eine andere Menge ersetzt, nicht an das Vorhandensein von Differenzen geknüpft sei. Es muss natürlich etwas vorhanden sein, welches diese Fortschiebung veranlasst, und dieses Etwas sollte in meiner Annahme die Electricität sein. Wenn man nicht überhaupt eine solche Wechselwirkung zwischen Wärme und Electricität für unmöglich hält, so besteht gewiss in einem Mangel

von Temperaturdifferenzen kein Einwand gegen die Ortsänderung der Wärme. In einem Dampfleitungsrohre braucht kein Temperaturunterschied zu bestehen, damit der Dampf (durch eine Druckdifferenz an verschiedenen Punkten fortgeschoben) die Wärme mit sich führt. Es fragt sich nur, ob die Electricität (durch eine Potentialdifferenz an verschiedenen Querschnitten eines Drahtes bewegt) auch Wärme mit sich nehmen könne.

Das letztere scheint aber gar nicht so fern zu liegen, ganz besonders, wenn man, wie Budde in dem letzten Abschnitte seiner Abhandlung, sich auf den Standpunkt von W. Weber¹⁾ stellt, dass die Wärme (wie Weber sagt, ganz, oder, wie Budde annimmt, theilweise) im Metall von der Electricität selbst getragen wird. In diesem Falle ist das Mitführen von Wärme durch die Electricität doch eigentlich selbstverständlich, und eine ungleich starke Mitführung in verschiedenen Substanzen ist sehr wahrscheinlich. Hieraus folgt dann einfach die Anhäufung, resp. die Entziehung der Wärme an der Uebertrittsstelle des Stromes aus dem einen in den anderen Leiter, d. h. die nach Peltier benannte Erwärmung oder Abkühlung einer Löthstelle durch den electrischen Strom.

In verschiedenen Körpern mag erstens die Bewegungsenergie der Electricität, als des Wärmeträgers, bei gleicher Temperatur eine andere sein (verschiedene specifische Wärme); oder es wird, vielleicht im Zusammenhange mit dem ungleichen Leitungsvermögen, etwa in der einen Substanz von der Electricität ein anderer Bruchtheil der Gesamtenergie mitgenommen, als in der anderen. Das sind ja Umstände, die sich noch gar nicht übersehen lassen, und deren Kenntniss man zur Zeit billigerweise nicht fordern kann. Weiss man doch noch nicht den Erfahrungssatz zu begründen, dass zwei Körper, welche jeder mit einem dritten dieselbe Temperatur besitzen (d. h. bei deren wechselseitiger Berührung jeder soviel Wärme abgibt, wie er empfängt) dass diese auch untereinander gleich temperirt erscheinen. Der zuerst von Weber²⁾

1) W. Weber, Gött. Nachr. 10. p. 91 ff. der Sep.-Abdr. 1862.

2) Weber, Pogg. Ann. 156. p. 41. 1875.

und, soviel mir bekannt ist, seitdem nur von Budde gemachte Versuch, die Wechselbeziehungen von Electricität und Wärme ins einzelne zu verfolgen, werden schon durch die Anregung zur Behandlung ähnlicher Fragen ein grosses Verdienst beanspruchen dürfen.

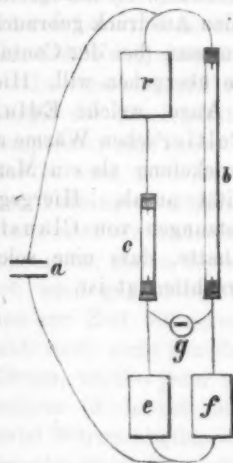
Der Einwand Budde's, dass die Bewegung der Wärme in einem Raume von constanter Temperatur undenkbar sei; scheint mir nach dem Vorausgeschickten nicht stichhaltig zu sein. Ich sehe also auch jetzt keinen Grund, aus welchem die Mitführungstheorie der Thermoelectricität nicht dieselbe Berechtigung beanspruchen könnte, wie die Contacttheorie.

Weiteres als dies hatte ich übrigens niemals behauptet. Ja, es liegt auf der Hand, dass beide Theorien einander gar nicht ausschliessen, dass vielmehr in den thermoelectrischen Erscheinungen beide Ursachen zugleich wirken können.

Ich will zum Schluss noch bemerken, dass ich auch früher keineswegs die Absicht gehabt habe, die klaren, grundlegenden Entwicklungen von Clausius (l. c.) anzugreifen. Ich hatte eingangs meines Aufsatzes den Ausdruck gebraucht: Man stösst auf Schwierigkeiten, wenn man (bei der Contacttheorie) zu bestimmten Vorstellungen übergehen will. Hierbei hatte ich aber die Theorie im Auge, welche Edlund auf seine bekannten Messungen der Peltier'schen Wärme angewandte, indem er diese Wärmeentwicklung als ein Maass für die Volta'sche Contactelectricität ansah. Hiergegen wollte ich gerade die Auseinandersetzungen von Clausius geltend machen, der nachgewiesen hatte, dass eine solche Auffassung im allgemeinen nicht gerechtfertigt ist.

**VII. Ueber den Einfluss der Magnetisirung
auf den Leitungswiderstand magnetischer Flüssig-
keiten, sowie über eine Methode zur Bestimmung
des Leitungswiderstandes von Electrolyten;
von F. Neesen.**

In einer kurzen Notiz in den Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft in Berlin (1884 Nr. 1) ist von mir das negative Resultat veröffentlicht, welches ich in Betreff der Frage erhielt, ob das Leitungsvermögen magnetischer Flüssigkeiten durch die Magnetisirung beeinflusst wird oder nicht. Die betreffenden Versuche habe ich nun mit einem zweckmässigeren Galvanometer nach derselben Methode wiederholen können. Ausser dem allgemeinen, hierbei gewonnenen Resultate möchten einige genauere Zahlenangaben über den Verlauf der Versuche, sowie Angaben, welche geeignet sind, den Werth der benutzten Methode zur Widerstandsbestimmung zu charakterisiren, von Interesse sein. Ich erwähnte schon in der oben angeführten Notiz, dass diese Methode, wie ich nachträglich fand, im wesentlichen schon von Hrn. Tollhausen auf Veranlassung von Hrn. F. Kohlrausch angewandt worden ist. In der Anordnung dieses Herrn finden sich aber Unterschiede von praktischer Bedeutung gegenüber der von mir benutzten.



Die Wheatstone-Kirchhoff'sche Stromverzweigung war folgendermassen verwandt.

b und c (s. d. Fig.) sind zwei vertical stehende Rohrstücke aus derselben Glasröhre, gefüllt mit Eisenvitriollösung. Dieselben sind oben und unten mit Stöpseln verschlossen, durch welche möglichst gleiche Electroden aus Eisen oder Stahl hindurch-

gehen. r ist ein Widerstandssatz; e und f sind zwei ganz gleiche Widerstände; a eine Batterie von vier Bunsen'schen Elementen, g eine Wiedemann'sche Busssole. In r wird so viel Widerstand eingeschaltet, bis bei Schliessung des Stromes a in g kein Ausschlag zu bemerken ist.

Da die electromotorischen Kräfte der Polarisation in b und c in dem Galvanometerzweig einander entgegengesetzt wirken, so wird, wenn die Polarisation in b und c gleich ist, die electromotorische Kraft derselben keinen Strom in dem Kreise g hervorrufen. Demnach ist, wenn g keinen Ausschlag gibt, der Widerstand in dem Zweige b gleich dem in dem Zweige c , weil die Widerstände in e und f einander gleich sind. Umgekehrt wird, wenn dauernd in g kein Ausschlag erfolgt, geschlossen werden können, dass die Polarisation in b und c gleich und zugleich der Widerstand b gleich dem Widerstande in c plus dem in r ist. Denn sonst müsste, da die Polarisation allmählich ansteigt, wenn auch anfänglich in g kein Ausschlag vorhanden ist, nach und nach ein solcher eintreten. Eine weitere Probe für die Gleichheit der Polarisation in b und c ergibt sich aus dem Verhalten nach Unterbrechung des Stromes a . Es darf dann in dem Zweige g kein Polarisationsstrom auftreten.

Die Widerstände e und f waren zuvörderst (selbstverständlich unter Berücksichtigung der Verbindungsdrähte) genau abgeglichen. Dieselben betrugen je 20 S.-E. Es standen mir keine grösseren Widerstände zur Verfügung.

Die Electroden in den beiden Röhren wurden möglichst gleich genommen; trotzdem gelang es nicht immer, eine electromotorische Einwirkung dieser Röhren für sich, abgesehen von der Polarisation, zu vermeiden. Wie die späteren Daten zeigen werden, war diese Einwirkung meistens sehr klein.

Die Röhren ragten etwas heraus über den oberen Stöpsel, der als Träger der oberen Electrode diente und seitliche Oeffnungen hatte, um die gebildeten gasigen Zersetzungsproducte wegzulassen; dieser herausragende Theil war gleichfalls noch mit Flüssigkeit gefüllt, damit der Raum zwischen den Stöpseln auch bei längerem Durchleiten des Stromes ganz mit Flüssigkeit gefüllt blieb.

Der Strom wurde so eingeleitet, dass er an den oberen Electroden eintrat, also an den unteren Electroden die Metallausscheidung vor sich ging. Die oberen Electroden wurden aufgelöst, nebenher bildeten sich an denselben stets Gasblasen.

Beim Schliessen und Unterbrechen des Stromes in *a* zeigten sich die Wirkungen von Extraströmen, die ich aus Mangel an Zeit nicht ganz vermeiden konnte.

Zur Bestimmung des Leitungsvermögens der betreffenden Flüssigkeit in den Röhren *b* und *c* werden die Entfernungen der Electrodenenden in *b* bei verschiedenen Längen von *b* gemessen. Wenn angenommen werden kann, dass die Leitung derjenigen Flüssigkeitsmenge, welche das freie Ende der Electrode umgibt, vernachlässigt werden darf gegenüber der Leitung durch die Electrode, und dass von den Enden der Electroden aus der Strom den ganzen Querschnitt der Röhre gleichmässig erfüllt, so ergibt ein einziger Versuch das specifische Leitungsvermögen durch den Vergleich der Längen von *b* und *c* und den eingeschalteten Rheostatenwiderstand. Falls diese Annahme nicht zutrifft, muss man zwei Versuche bei verschiedener Länge von *b* machen. Der Vergleich des auf letztere Weise erhaltenen Widerstandes mit dem aus der Combination von *b* und *c* erhaltenen zeigt, wie die nachfolgenden Zahlenangaben beweisen, dass die gedachte Annahme unbedenklich gemacht werden kann.

Ich habe verschiedene Arten von Electroden genommen, um die Einwirkung der Gasentwicklung bei der gebrauchten Methode zu verfolgen.

Die Röhren mit der Eisenvitriollösung hatten durchweg einen Durchmesser von 11,9 mm.

Die Empfindlichkeit des benutzten Galvanometers war eine solche, dass bei einem Widerstand von ca. 1000 S.-E. in jedem der Zweige *b* und *c* die weitere Einschaltung von 1 S.-E. einen Ausschlag von $\frac{1}{3}$ Scalentheil hervorbrachte.

Die Einstellung von *g* bei Ausschaltung von *g* aus dem ganzen Schliessungskreise nenne ich No.

Die Einstellung von *g*, wenn dasselbe in die Brückencombination eingeschaltet, aber der Strom *a* unterbrochen

ist, nenne ich Ng. Es sind in dem letzten Falle nur die dauernd thätigen electromotorischen Kräfte von *b* und *c* wirksam.

A. Prüfung der Methode zur Bestimmung des Leitungswiderstandes. — Die Zeit der ersten Beobachtung nach Schluss des Stromes *a* nehme ich im Folgenden als Anfangszeit (0'). In Wirklichkeit geschah der Schluss von $a \frac{1}{4} - \frac{1}{2}$ Minute früher.

Um den Einfluss der gebildeten Gase, wenn letztere nicht entweichen konnten, zu zeigen, gebe ich zunächst den Verlauf von Versuchen mit Eisendrahtbüscheln als Electroden, welche den Querschnitt der Röhren fast ganz ausfüllten:

No 521,2: Ng 521,2. In *r* 767 S.-E. eingeschaltet. Nach Schluss des Stromes *a* war die Einstellung von *g* bei 0'—520,2; um 1'—519,0. Es wurden dann, um den Strom *g* gleich Null zu machen, drei S.-E. mehr in *r* eingeschaltet. Darauf um 1,5'—521,2; 3'—521,2; 4'—522,2. (Es geben diese Zahlen die Einstellungen bei den vorgeschriebenen Zeiten an.)

Der Ausschlag stieg nun immer mehr auf grössere Zahlen. Nach Oeffnung des Stromes *a* ging *g* auf 513,0 (um 5') zurück. Hier verblieb *g* einige Zeit und näherte sich dann allmählich der No-Stellung, welche mittlerweile 522 geworden war.

Ganz gleich verlief ein anderer Versuch mit denselben Electroden. Im Anfange machte sich hiernach der Einfluss der Gase nicht bemerkbar. Bei zunehmender Gasentwicklung trat dieser Einfluss immer mehr hervor, und zwar war es nicht die Polarisirung durch dieselbe, welche sich hauptsächlich bemerkbar machte, sondern die Vergrößerung des Widerstandes durch sich zwischen die Electroden und die Flüssigkeit schiebende Gasblasen. Es geht dieses aus der Richtung des Ausschlages bei Schluss des Stromes *a* und des Ausschlages durch die Polarisirung hervor.

Sehr viel bessere Resultate wurden erhalten mit Electroden aus dicken Stricknadeln oder eisernen Holzschrauben. Ich wählte letztere, um durch leichte Veränderlichkeit der Electrodengrösse die Polarisationserscheinungen ändern zu

können. In dieser Beziehung wurden aber bisher keine wesentlichen Erfolge erzielt.

Den folgenden Zahlenangaben, welche ich zur Berechnung des Leitungsvermögens des Eisenvitriols verwerthen werde, seien noch einige erläuternde Bemerkungen vorhergeschickt. Die angewandte Lösung enthält auf 100 Theile Wasser 20 Theile Eisenvitriol.

Die Röhren *b* und *c* hatten, wie schon erwähnt, einen Durchmesser von 11,9 mm.

Den in *r* eingeschalteten Widerstand bezeichne ich mit *w*. Die Schliessung des Stromes *a* bezeichne ich mit „Strom *a* ein“. Die Oeffnung des Stromes *a* möge mit „Strom *a* aus“ bezeichnet werden. Dieselben Ausdrücke werden später für die Erregung, resp. Ausschaltung eines Electromagnets benutzt.

I. Stricknadeln als Electroden.

Länge von *b* = 346 mm

„ „ *c* = 33,1 „

- 1) Temp. = $t = 20,5^\circ$, No 505,7, Ng 505,1, $w = 973$ S.-E.
Strom *a* ein 0' - 505,2; 4,5' - 506,1; 9,5' - 505,2,
„ *a* aus 504,5.
- 2) $t = 20,8^\circ$, No 505,2, Ng 505,0, $w = 969,5$ S.-E.
Strom *a* ein 0' - 505,0; 4' - 505,3; 7' - 505,3,
„ *a* aus 504,8.
- 3) $t = 20,9^\circ$, No 505,3, Ng 504,8, $w = 968,5$ S.-E.
Strom *a* ein 0' - 504,9; 2,5' - 504,0; 4,5' - 503,8,
„ *a* aus 503,5, No 504,0.
- 4) $t = 21,0^\circ$, No 504,2, Ng 504,0, $w = 964$ S.-E.
Strom *a* ein 0' - 504,0; 3,2' - 504,9; 8' - 504,0,
„ *a* aus 503,2, 4' später 504,1, No 504,1.
- 5) $t = 21,0^\circ$, No 505,0, Ng 505,0, $w = 964$ S.-E.
Strom *a* ein 0' - 505,0; 4' - 505,2,
„ *a* aus 505,4, No 505,9.
- 6) $t = 21,7^\circ$, No 509,4, Ng 509,4, $w = 959$ S.-E.
Strom *a* ein 0' - 509,3; 4' - 510,9; 8' - 509,2;
„ *a* aus 509,2, No 509,1.

Zu bemerken ist, dass die Versuche 1–5 kurz hintereinander angestellt wurden mit frischer Lösung, der Versuch 6 aber $2\frac{1}{2}$ Stunden später, sodass die freiwillige Zersetzung der Lösung weiter vorgeschritten war.

Die angegebenen Zahlen zeigen, dass die angewandte Methode zur Ermittlung des Widerstandes von Flüssigkeiten wohl geeignet ist. Die Schwankungen, welche in dem Verlaufe mehrerer Minuten nach Einsetzung des Stromes a noch zu beobachten sind, halten sich in so kleinen Grenzen, dass die entsprechende Unsicherheit in der Widerstandsbestimmung etwa nur 0,1 Proc. betragen würde, wenn man dieselbe ganz auf die Wirkungen der vorhandenen Polarisationschiebt. Es muss aber in Betracht gezogen werden, dass die Schwankungen zum grossen Theil auf den Aenderungen des Nullpunktes beruhen.

Ganz regelmässig zeigen die Versuche den Einfluss der steigenden Temperatur.

II. Holzschrauben als Electroden.

Die Richtung des Stromes war die entgegengesetzte wie die in den vorhergehenden Versuchen.

Länge von $b = 300,1$ mm, von $c = 33,2$ mm.

7) No 500,0; Ng 500,0; $w = 797$ S.-E.,

Strom a ein; 0'–500,1; 3'–500,

„ a aus; 500, No 500.

8) No 500; $w = 797$ S.-E.,

Strom a ein; 0'–499,7; 2'–500,

„ a aus; 500, No 500.

9) No 500,2; Ng 500,2; $w = 797$ S.-E.; $t = 22,0^\circ$,

Strom a ein; 0'–501,2; 2'–501,2; 2,5'–500,

No 500,3.

Länge von $b = 247,1$ mm, von $c = 33,2$ mm.

10) $t = 21,8^\circ$; No 502,2; $w = 641$ S.-E.,

Strom a ein; 0'–502; 1'–502,0; 2'–502,

„ a aus; 501,5, No 502,2.

11) No 502,2; Ng 502,1; $w = 642$ S.-E.,

Strom a ein; 0'–501,9; 1,5'–501,9.

Dass bei diesen Versuchen in jeder der Röhren *b* und *c* Polarisation vorhanden, und wie gross der Einfluss derselben ist, ergibt sich aus folgenden Angaben.

Die Röhren *b* und *c* wurden der Reihe nach kurz geschlossen, sodass nur eine derselben in den Stromkreis eingeschaltet war. Es geschah dies einmal vor dem Einsetzen des Stromes *a* und dann nach der Oeffnung des polarisirenden Stromes *a*.

Die Richtung des Stromes war die in den beiden letzten Versuchsreihen. Die Länge von *b* = 300,1 mm, von *c* = 33,2 mm. Als Electroden dienten die Holzschrauben.

No 498,5; Röhre *b* kurz geschlossen Ng = 500

„ „ „ „ „ Ng = 495

Beide Röhren eingeschaltet Ng = 597,1

Es überwiegt somit als Element die Röhre *c*.

w = 798 S.-E. Strom *a* ein; 0' - 497,8; 0,5' - 494,5; 2,5' - 500; 5,5' - 502,8; 7,5' - 502,9; 10,5' - 504,9; 14,5' - 507,3. Strom *a* aus - 500.

Rohr *b* darauf kurz geschlossen: Ausschlag von 20 Scalentheilen nach kleineren Zahlen.

Rohr *b* eingesetzt und Rohr *c* kurz geschlossen. Es erfolgte ein Ausschlag von mehr wie 20 Scalentheilen nach grösseren Zahlen.

Es überwiegt somit die Polarisation von *c* etwas. Dem entspricht auch die fortwährende Vergrösserung des Ausschlages nach grösseren Zahlen beim Einsetzen des Stromes *a*, da, wenn die Röhre *c* allein eingeschaltet war (Zweig *b* ausgeschaltet), bei der genommenen Stromesrichtung ein Ausschlag nach grösseren Zahlen erfolgte.

Aus den drei Beobachtungsreihen ergeben sich folgende Daten zur Berechnung des Leitungsvermögens der angewandten Flüssigkeit.

Zunächst folgt aus dem Vergleich der Versuche 7—9 mit den 10—11 ohne Rücksicht auf die Temperaturänderung:

V. 7— 9	<i>w</i> = 797	S.-E.	Länge von	<i>b</i> = 300,1 mm
„ 10—11	<i>w</i> = 640,5	„	„	<i>b</i> = 247,1 „
	also 155,5 S.-E.	gleich	Widerstand einer	53,0 mm langen Säule
	somit 293,4	„	„	„ 100 „ „

Aus den Versuchen 7—9 folgt durch Vergleich der Längen b und c :

797 S.-E. gleich Widerstand einer 300,1—33,2 = 266,9 mm langen Säule
somit 294,9 „ „ „ „ 100 mm

Diese geringe Differenz spricht dafür, dass durch directen Vergleich der Längen von b und c der Widerstand bestimmt werden kann.

Nehme ich daher, um das Resultat der ersten Reihe mit den eben angegebenen zusammenzustellen, einen von den ersten sechs Versuchen etwa den vierten mit einer Temperatur von 21° , so ist:

964 S.-E. der Widerstand einer 346 — 33,1 = 312,9 mm langen Säule,
also: 308,7 „ „ „ „ 100 mm

Der Werth muss höher ausfallen wie bei den vorher herangezogenen Versuchen, weil die Temperatur niedriger ist. Dieser Einfluss lässt sich angenähert berechnen, da die Versuche eins bis sechs bei verschiedenen Temperaturen angestellt sind. Aus Vergleich von 1) mit 5) ergibt sich für eine Temperaturzunahme von $0,5^{\circ}$ eine Widerstandsabnahme von 973 — 964 S.-E. = 9 S.-E., wobei aber zu bemerken ist, dass die Temperaturen nur durch ein neben den Röhren aufgestelltes Thermometer gemessen wurden, also ziemlich von der wirklichen Temperatur abweichen können. Nimmt man die obige Zahl als richtig an, so würde bei 22° eine Säule von 100 mm Länge einen Widerstand von 303,3 S.-E. haben.

In Betreff dieser geringen Abweichung von dem vorigen Resultate ist, ausser auf die Temperaturunbestimmung noch darauf aufmerksam zu machen, dass sich die Lösungen in den einzelnen Versuchsreihen in verschiedenen Stadien der Dissociation befinden.

Als electrisches Leitungsvermögen würde sich, wenn der Werth von 293,4 S.-E. für eine Säule von 100 mm Länge genommen wird, ergeben: $10^7 \cdot k = 30,7$.

B. Einfluss der Magnetisirung auf das Leitungsvermögen des Eisenvitriols. — Da, wie die vorher angegebenen Versuche zeigen, längere Zeit electrisches Gleichgewicht bestehen blieb, so konnte diese Methode mit Vortheil benutzt werden, um den Einfluss der Magnetisirung der

Eisenvitriollösung auf das electrische Leitungsvermögen derselben zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde die kleinere Röhre *c* zwischen die Pole eines ziemlich kräftigen, durch drei Bunsen'sche Elemente erregten Electromagnetes gestellt und beobachtet, ob die Erregung des letzteren an dem electrischen Gleichgewicht bei der vorher beschriebenen Versuchsanordnung etwas änderte. Die Röhre *c* stand bei der einen Versuchsreihe senkrecht zu der Verbindungslinie der Pole, also äquatorial, bei einer anderen Reihe parallel dieser Linie, also axial.

Der Strom bei kurz geschlossener Röhre *b*, also durch die zwischen den Polen des Electromagnets befindliche Röhre *c* allein, gab einen Ausschlag nach grösseren Zahlen. Länge von *b* = 346 mm, von *c* = 33,1 mm.

Der Electromagnet gab für sich einen kleinen Ausschlag. Die Pole wurden entweder mit breiten Eisenstücken armirt oder nicht.

Aequatoriale Stellung der Röhre *c*. Breite Eisenarmaturen, sodass das magnetische Feld, in welchem sich *c* befand, das stärkste war, welches ermöglicht wurde.

1) $w = 976$ S.-E. Electromagnet ein: Es erfolgte ein Ausschlag von 0,75 Scalentheilen nach grösseren Zahlen. Ablenkung des Electromagnets für sich 0,3 Scalenthleile nach grösseren Zahlen.

2) Ng 505,1 Electromagnet ein, ohne dass Strom *a* geschlossen war: 505,0.

a) Strom <i>a</i> ein; Electromagnet aus; $w = 974$ S.-E.:	-505,1
" " " ein; " "	505,0
" " " aus; " "	505,2
" " " ein; " "	505,1
b) Strom <i>a</i> ein; Electromagnet aus; " "	505,0
" " " ein; " "	504,9
" " " aus; schwingt bis	505,2

Aus den vorstehenden Angaben geht hervor, dass bei dieser Stellung der Röhre *c* gegen die magnetische Axe kein Einfluss der Magnetisirung auf das Leitungsvermögen beobachtet ist, wenigstens nicht innerhalb der Grenzen der möglichen Genauigkeit.

Axiale Stellung der Röhre c. Breite Eisenarmaturen.

- 1) Electromagnet für sich Ablenkung von 0,3 Scalenthln. nach grösseren Zahlen.

Ng 506,1 Strom a ein: 506,1

Electromagnet ein; Ausschlag von 1,5 Scalentheile nach grösseren Zahlen.

Electromagnet aus: zurück auf 505,8

- 2) Strom a ein; Electromagnet aus: 500,0

" " " ein: 501,0

" " " aus: 499,8

Electromagnet für sich Ablenkung von 0,3 Scalentheilen nach grösseren Zahlen.

Eisenarmaturen weggenommen, sodass die Intensität des magnetischen Feldes schwächer war.

- 3) Electromagnet für sich 0,3 Scalentheile nach grösseren Zahlen.

Ng 504,9 Strom a ein; Electromagnet aus: 504,9

" " " ein: 505,5

" " " aus: 504,9

- 4) Ng 505,0 Strom a aus; Electromagnet ein: 505,2

" ein; " aus: 505,1

" " " ein: 505,9

" " " aus: 505,4 und langsam auf 505,1

Stromesrichtung in dem Electromagnet umgekehrt; die Eisenarmaturen wieder aufgelegt.

- 5) Ng 504,7 Strom a aus; Electromagnet ein: 504,2

" ein; " aus: 502,9

" " " aus: 503,0

Ng = 504,2

- 6) Ng 504,0 Strom a ein; Electromagnet aus: 504,2

" " " ein: 504,4

- 7) Ng 504,0 Strom a aus; Electromagnet ein: 503,8

Ng 504,2 " ein; " aus: 504,2

" " " ein: 504,5 | zweimal

" " " aus: 504,2 | wiederholt

- 8) Ng 505,1 Strom a aus; Electromagnet ein: 504,9

" " " aus: 505,0 Ng

Der Strom a blieb während der folgenden Versuche permanent längere Zeit geschlossen.

Strom a ein; Electromagnet aus: 505,0

" " " ein: 506,3 geht noch weiter

auf 507,9

		Strom α ein; Electromagnet aus: 507,1	
	" "	" ein: 507,2	
	" "	" aus: 506,9	
	" "	" ein: 507,0	
	" "	" aus: 506,9 und weiter auf 506,2	
9)	Ng 505,2	Strom α ein; Electromagnet ein: 505,0	
	" "	" aus: 505,2	
	" "	" aus: 505,0	
	" "	" ein: 504,9	} zweimal wiederholt.
	" "	" aus: 505,0	

Die Versuche 1—8 der letzten Versuchsreihe scheinen für einen geringen Einfluss der Magnetisirung bei axialer Lage der Röhre c zu sprechen, und zwar in dem Sinne, dass die Magnetisirung eine Verminderung des Widerstandes c oder der electromotorischen Gegenkraft in c zur Folge hat. Dafür spricht auch namentlich der Umstand, dass während durch Aenderung der Richtung des magnetisirenden Stromes die Ablenkung, die der Electromagnet für sich hervorbrachte, die entgegengesetzte wurde, die Ablenkung bei geschlossenem Strom α durch die Erregung des Electromagnets in diesem Falle auch in derselben Richtung erfolgte, wie bei der umgekehrten Polarität des Electromagnets. Der Versuch 9 zeigt dagegen diesen Einfluss auf die Leitungsfähigkeit nicht oder nur in einem minimalen Maasse (Unterschied 0,1 Scaletheilen).

Es ist nun nicht nöthig, diesen einen widersprechenden Versuch als beweiskräftig dafür anzunehmen, dass die scheinbare Folgerung aus Versuch 1—8 für einen Einfluss der Magnetisirung unrichtig ist, da dieser eine Versuch nach allen übrigen angestellt ist und daher die Flüssigkeit oder die Electroden unempfindlich geworden sein können. Der etwaige Einfluss der Magnetisirung kann, wie schon erwähnt, seinen Grund haben entweder in einer Aenderung der Flüssigkeit oder in einer Aenderung der Polarisation durch Einwirkung auf die Oberfläche der Electrode. In dem ersten Falle könnte die vorgeschrittene Dissociation beim Versuch 9 den Einfluss zu gering machen, als dass er beobachtet werden könnte, im zweiten Falle würde vielleicht durch die vielen

vorhergehenden Magnetisirungen und fortdauernden Niederschläge die Oberflächen der Electroden in einen Zustand versetzt sein, dass sie gegen weitere Einwirkungen unempfindlich wird. Es fehlten mir bis jetzt die Mittel, um diese Punkte genauer zu verfolgen. Doch denke ich, die Untersuchung mit feineren Apparaten und unter verschiedenen Verhältnissen (namentlich anderen Electroden und Lösungen) fortzusetzen.

Die Untersuchung des Einflusses von Magnetisirung auf das Leitungsvermögen hat gerade deshalb besonderes Interesse, weil für die Flüssigkeiten die nebenher gehenden Aenderungen, wie Dehnung, Thermoströme, welche bei den festen Körpern bei derselben Frage zu beachten sind, wegfallen.

Als Resultat ziehe ich aus dem Vorstehenden, dass, soweit die Genauigkeit der Versuche einen Schluss erlaubt, eine Magnetisirung von der Art, dass die magnetischen Curven senkrecht zu den Stromlinien stehen, keine Wirkung hat, dass aber eine Magnetisirung von der Art, dass die magnetischen Curven parallel den Stromlinien verlaufen, das Leitungsvermögen zu vergrößern, eventuell die electromotorische Kraft der Polarisation zu vermindern scheint.

Wenn sich diese Einwirkung der Magnetisirung auf die Vergrößerung des Leitungsvermögens bezieht, so verhalten sich auch in dieser Beziehung die magnetischen Flüssigkeiten entgegenetzt wie die festen Körper.

Cleve, 31. August 1884.

VIII. *Theorie der electromagnetischen Drehung der Polarisationsene; von W. Voigt.*

In den folgenden Zeilen beabsichtige ich, der von Hrn. A. Kundt¹⁾ gegebenen Anregung folgend, die Lichttheorie, welche ich in mehreren Aufsätzen auseinander gesetzt habe²⁾, auf die „magnetisch-activen“ Medien anzuwenden, welche die

1) A. Kundt, Berl. Ber. 34. p. 761. 1884. Wied. Ann. 23. p. 243. 1884.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 873. 1883; 23. p. 104. 1884; Gött. Nachr. Nr. 6. p. 137, Nr. 7. p. 261, Nr. 9. p. 337. 1884.

Eigenschaft haben, in einem magnetischen Feld die Polarisationssebene einer hindurchgehenden Welle zu drehen. Wenn anders meine Ansicht richtig ist, dass jene Theorie (welche ich wohl mein Eigenthum nennen darf, obwohl sie zum Theil Gedanken von Neumann und Kirchhoff benutzt) die allgemeinsten zulässigen Formeln aufgestellt hat, müssen die eigenthümlichen Erscheinungen, die jene Medien zeigen, ohne irgend neue Annahmen vollständig aus ihnen ableitbar sein.

Ich betrachte von dem activen, der Wirkung eines Magnets oder einer magnetisirenden Spirale ausgesetzten Körper einen so kleinen Theil, dass innerhalb desselben das magnetische oder galvanische Feld als homogen angesehen werden kann, und lege ein Coordinatensystem durch eine beliebige Stelle dieses Bereiches, sodass die Z -Axe in die Axe der Ampère'schen Molecularströme oder diejenige der Spirale fällt; ich nenne sie die Hauptaxe und jede sie enthaltende Ebene einen Hauptschnitt. Jenes Bereich steht dann unter der Wirkung von Kräften, welche unter die von mir aufgestellten fallen und sich ausserdem rings um die Z -Axe gleichmässig verhalten müssen.

Da es nicht wahrscheinlich ist, dass durch die magnetische Wirkung die active Substanz krystallinische Natur erhält, so werde ich ausser den gewöhnlichen in isotropen Medien wirkenden Kräften nur die allgemeinsten circularpolarisirenden unter der Bezeichnung (A^x) , (B^x) , (C^x) einführen und ihre Constanten so bestimmen, dass die angeführte Symmetrie rings um die Z -Axe entsteht.

Aus mehrfach erörterten Gründen¹⁾ will ich mich dabei in der Form für die seitens der ponderablen Materie auf den Aether ausgeübten Kräfte:

$$(A) = A - \frac{\partial A_x}{\partial x} - \frac{\partial A_y}{\partial y} - \frac{\partial A_z}{\partial z} \text{ u. s. f.,}$$

nur auf den zweiten Theil beschränken, also Kräfte, welche bei der Verschiebung eines Volumenelementes Aether ohne Deformation entstehen, nicht einführen.

Für die Grössen $A^p \dots$ habe ich seiner Zeit zwei For-

1) W. Voigt, Gött. Nachr. Nr. 9. p. 338. 1884.

men angegeben¹⁾, die resp. lineäre Functionen der Differentialquotienten $\partial^2 u / \partial x \partial t$ und $\partial^4 u / \partial x \partial t^3$ waren, welche die Eigenschaft hatten, eine Arbeit zu ergeben, die ein vollständiges Differential nach der Zeit war. Da wir nur periodische Bewegungen betrachten, für welche gilt:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -\frac{1}{\tau^2} u \text{ u. s. f.}$$

wobei $2\pi\tau = T$ d. i. der Schwingungsdauer ist, so lassen sich beide Gattungen zusammenfassen, z. B. ein Glied der Form $p'(\partial^2 u / \partial x \partial t) + p''(\partial^4 u / \partial x \partial t^3)$ in $(p' - (p''/\tau^2))\partial^2 u / \partial x \partial t$. Da nach anderweit Erörtertem²⁾ im allgemeinen die Constanten p' und p'' noch τ enthalten können, so ist die Betonung der Form des Coëfficienten von $\partial^2 u / \partial x \partial t$ ohne Bedeutung und ich werde daher $p' - (p''/\tau^2) = p$ setzen.

Hiernach ergibt sich für die Grössen A_x^p, A_y^p folgende allgemeinste Form, in welcher der Bequemlichkeit halber die Abkürzung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = u' \text{ u. s. f.}$$

benutzt worden ist.

$$(1) \left\{ \begin{aligned} -A_x^p &= p_{12} \frac{\partial u'}{\partial y} + p_{13} \frac{\partial u'}{\partial z} + p_{14} \frac{\partial v'}{\partial x} + p_{15} \frac{\partial v'}{\partial y} + p_{16} \frac{\partial v'}{\partial z} \\ &\quad + p_{17} \frac{\partial w'}{\partial x} + p_{18} \frac{\partial w'}{\partial y} + p_{19} \frac{\partial w'}{\partial z} \\ -A_y^p &= p_{21} \frac{\partial u'}{\partial x} + p_{23} \frac{\partial u'}{\partial z} + \dots \end{aligned} \right.$$

u. s. f. die übrigen; dabei ist überall wegen der angegebenen Eigenschaft der A_x :

$$p_{kh} = 0 \text{ und } p_{hk} = -p_{kh}.$$

Verhält sich das Medium rings um die Z-Axe herum gleich, so müssen nach einer Drehung des Coordinatensystems um die Z-Axe aller Componenten sich in gleicher Weise durch die Verschiebungen ausdrücken, wie zuvor.

Verfolgt man dies mit der Rechnung, so ergeben sich folgende vereinfachte Werthe:

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 881. 1883.

2) W. Voigt, Gött. Nachr. Nr. 7. p. 264. 1884.

$$(2) \left\{ \begin{aligned} -A_x^p &= p' \frac{\partial u'}{\partial y} + p_1 \frac{\partial v'}{\partial x} + p_3' \frac{\partial w'}{\partial z}, & -B_x^p &= -p_1 \frac{\partial u'}{\partial x} + p' \frac{\partial v'}{\partial y} - p_2' \frac{\partial w'}{\partial z}, \\ -A_y^p &= -p' \frac{\partial u'}{\partial x} + p_1 \frac{\partial v'}{\partial y} + p_2' \frac{\partial w'}{\partial z}, & -B_y^p &= -p_1 \frac{\partial u'}{\partial y} + p' \frac{\partial v'}{\partial x} + p_3' \frac{\partial w'}{\partial z}, \\ -A_z^p &= p \frac{\partial v'}{\partial z} + p_3'' \frac{\partial w'}{\partial x} + p_2'' \frac{\partial w'}{\partial y}, & -B_z^p &= -p \frac{\partial u'}{\partial z} - p_2' \frac{\partial w'}{\partial x} + p_3'' \frac{\partial w'}{\partial y}, \\ & -C_x^p &= -p_3' \frac{\partial u'}{\partial z} + p_2'' \frac{\partial v'}{\partial z} + p' \frac{\partial w'}{\partial y}, \\ & -C_y^p &= -p_2'' \frac{\partial u'}{\partial z} - p_3'' \frac{\partial v'}{\partial z} - p' \frac{\partial w'}{\partial x}, \\ & -C_z^p &= -p_3' \left(\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} \right) - p_2' \left(\frac{\partial w'}{\partial y} - \frac{\partial v'}{\partial x} \right), \end{aligned} \right.$$

und aus ihnen die Componenten in der Form:

$$\begin{aligned} (A^p) &= p_1 \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v'}{\partial y^2} \right) + p \frac{\partial^2 v'}{\partial z^2} + p_2 \frac{\partial^2 w'}{\partial y \partial z} + p_3 \frac{\partial^2 w'}{\partial x \partial z}, \\ (B^p) &= -p_1 \left(\frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u'}{\partial y^2} \right) - p \frac{\partial^2 u'}{\partial z^2} - p_2 \frac{\partial^2 w'}{\partial x \partial z} + p_3 \frac{\partial^2 w'}{\partial y \partial z}, \\ (C^p) &= p_2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial y} \right) + p_3 \frac{\partial^2 w'}{\partial z^2}, \end{aligned}$$

hierin ist gesetzt:

$$p_2' + p_2'' = p_2, \quad p_3' + p_3'' = p_3$$

und nach der Incompressibilitätsbedingung:

$$\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} = - \frac{\partial w'}{\partial z}.$$

Ausser diesen Kräften sind die schon öfter benutzten Ausdrücke für durchsichtige isotrope Medien anzuwenden, nämlich:¹⁾

$$(3) \left\{ \begin{aligned} -X_x - A_x^d &= 2a \frac{\partial u}{\partial x}, & -X_y - A_y^d &= a \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \\ & -X_z - A_z^d &= a \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \end{aligned} \right.$$

u. s. f., welche ergeben:

$$X + (A^d) = a \Delta u, \quad Y + (B^d) = a \Delta v, \quad Z + (C^d) = a \Delta w.$$

Hierin ist a ebenso wie die oben eingeführten Grössen p eine Abkürzung für einen Ausdruck von der Form $a' - (a'/r^2)$, in welchem a' und a'' constant oder auch mit r variabel sein können.

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 884. 1883. Der Factor a ist an jener Stelle ausführlich geschrieben gleich $e + \alpha - (a'/r^2)$. Die X, Y, Z sind die inneren Kräfte des Aethers, die A, B, C die Wirkungen der Materie.

Setzt man diese Werthe (A), (B), (C) in die Hauptgleichungen und fasst $p_3(\partial w'/\partial z)$ mit dem hydrostatischen Druck l , der infolge der Incompressibilität auftritt, zu einer unbekannten Function L zusammen, so erhält man:

$$(4) \quad \begin{cases} mu'' = a \Delta u + p_1 \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v'}{\partial y^2} \right) + p' \frac{\partial^2 v'}{\partial z^2} + p_2 \frac{\partial^2 w'}{\partial y \partial z} + \frac{\partial L}{\partial x}, \\ mv'' = a \Delta v - p_1 \left(\frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u'}{\partial y^2} \right) - p' \frac{\partial^2 u'}{\partial z^2} - p_2 \frac{\partial^2 w'}{\partial x \partial z} + \frac{\partial L}{\partial y}, \\ mw'' = a \Delta w + p_2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial y} \right) + \frac{\partial L}{\partial z}, \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Weil sich rings um die Z-Axe alles gleichmässig verhält, so können wir bei Betrachtung einer ebenen Welle die Wellennormale in die XZ-Ebene legen, wodurch obige Gleichungen werden:

$$(4_a) \quad \begin{cases} mu'' = a \Delta u + p_1 \frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} + p' \frac{\partial^2 v'}{\partial z^2} + \frac{\partial L}{\partial x}, \\ mv'' = a \Delta v - p_1 \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} - p' \frac{\partial^2 u'}{\partial z^2} - p_2 \frac{\partial^2 w'}{\partial x \partial z}, \\ mw'' = a \Delta w + p_2 \frac{\partial^2 v'}{\partial x \partial z} + \frac{\partial L}{\partial z}, \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Zur Integration setzen wir:

$$u = r\pi, \quad w = -r\mu,$$

$$r = R_1 \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{x\mu + z\pi}{\omega_1} \right) + R_2 \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{x\mu + z\pi}{\omega_2} \right),$$

$$v = N_1 \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{x\mu + z\pi}{\omega_1} \right) + N_2 \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{x\mu + z\pi}{\omega_2} \right),$$

$$L = \frac{1}{\tau\omega} \left(Q_1 \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{x\mu + z\pi}{\omega_1} \right) - Q_2 \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{x\mu + z\pi}{\omega_2} \right) \right),$$

wo nun μ und π die Richtungscosinus der Wellennormale gegen die X- und Z-Axe sind.

Führt man diese Werthe in (4_a) ein, so erhält man nach einiger Umformung folgende vier Gleichungen für die Amplituden:

$$(5) \begin{cases} R_1(a - m\omega_1^2) = -N_1q, & R_2(a - m\omega_2^2) = +N_2q, \\ N_1(a - m\omega_1^2) = -R_1q, & N_2(a - m\omega_2^2) = +R_2q, \\ \text{worin:} & q = \frac{\pi}{\tau} [(p_1 - p_2)\mu^2 + p\pi^2]. \end{cases}$$

Hieraus folgt die links und rechts rotirende Welle:

$$(6) \quad \begin{cases} R_1 = N_1, & R_2 = N_2 \\ m\omega_1^2 = a + q, & m\omega_2^2 = a - q.^1) \end{cases}$$

Es ist also q proportional mit der Differenz der Quadrate der Geschwindigkeiten der beiden in der Richtung (μ, π) fortgepflanzten Wellen, und man erkennt, dass diese Differenz, wenn man von der positiven Z -Axe ausgehend alle möglichen Richtungen bis zur negativen Z -Axe betrachtet, also π von $+1$ bis -1 variiren lässt, von einem grössten Werthe durch Null hindurch (für die Richtung senkrecht zur Z -Axe) zum entgegengesetzten übergeht. Die Drehung der Polarisations-ebene (φ_a) einer linear-polarisirten Welle beim einmaligen Durchgang durch eine Schicht der activen Substanz von der Dicke d ist bekanntlich gegeben durch:

$$\varphi_a = \frac{d}{2\tau} \left(\frac{1}{\omega_2} - \frac{1}{\omega_1} \right).$$

Man bemerkt, dass ihre Grösse der von q parallel verläuft und für gegen a kleine Werthe q mit diesem proportional wird. Der sich hieraus ergebende Verlauf der Drehung φ_a entspricht völlig der Beobachtung.

Was die Rotationsdispersion anbetrifft, so bleibt dieselbe nach früher Erörtertem theilweise unbestimmt, da es an sich zulässig ist, dass in dem durch (5) gegebenen Werthe von q , der nach p. 495 die Form hat:

$$q = \frac{\pi}{\tau} \left(q' - \frac{q''}{\tau^2} \right),$$

q' und q'' selbst von τ abhängen. Nimmt man dieselben aber constant, so gelangt man für kleines q sowohl für künst-

1) Diese Formeln sind der Form nach mit den für natürlich-circular-polarisirende Medien, Wied. Ann. 19. p. 892, aufgestellten unter Rücksicht auf die oben eingeführte Beschränkung identisch; nur ist bei jenen über die Grössen $p_{\lambda k}$ in einer Weise verfügt, dass q in allen Richtungen denselben Werth hat.

lich- wie für natürlich-active Medien zu einem Ausdruck von der Form:

$$q_d = n^2 \left(\frac{Q'}{i^2} - \frac{Q''}{i^4} \right),$$

in welchem n der (mittlere) Brechungscoëfficient der betreffenden Farbe gegen Luft ist. Derselbe stimmt, wie ich mich überzeugt habe, sehr vollständig mit der Beobachtung und unterscheidet sich nur durch den Factor n^2 von der bekannten Boltzmann'schen Formel.

Ein besonders einfacher Werth von q ergibt sich für:

$$(7) \quad p_1 - p_2 = p \quad \text{nämlich} \quad q = \frac{\pi p}{i}.$$

Aus (4_a) folgt ferner für eine parallel der XZ-Ebene fortgepflanzte ebene Welle:

$$- \Delta L = \frac{\partial}{\partial x} \left(p_1 \frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} + (p + p_2) \frac{\partial^2 v'}{\partial z^2} \right).$$

Findet die obige Relation $p_1 - p_2 = p$ statt, so gibt dies:

$$- \Delta L = p_1 \Delta \frac{\partial v'}{\partial x},$$

woraus $L = -p_1 (\partial v' / \partial x)$ geschlossen werden darf, da dieser Werth in (4_a) eingeführt die erste und dritte Gleichung unter Rücksicht auf die vierte identisch macht.

Da $L = l + p_3 \frac{\partial w'}{\partial z}$, so folgt ferner:

$$(8) \quad l = -p_1 \frac{\partial v'}{\partial x} - p_3 \frac{\partial w'}{\partial z}.$$

Dieser Fall $p_1 - p_2 = p$ gewinnt dadurch besonders Interesse, dass er mit grosser Wahrscheinlichkeit als bei der magnetischen Drehung der Polarisationsenebene stattfindend angesehen werden kann. Setzt man die Werthe (7) und (8) nämlich in (4_a) ein, so erhält man:

$$mu'' = a \Delta u + p \frac{\partial^2 v'}{\partial x^2}, \quad mv'' = a \Delta v - p \Delta u',$$

$$mw'' = a \Delta w - p \frac{\partial^2 v'}{\partial x \partial z},$$

oder indem man $u = r\pi$, $w = -r\mu$ und r und v als Functionen von $\varphi = \mu x + \pi z$ einführt:

$$(4_b) \quad m v'' = a \frac{\partial^2 v}{\partial \varphi^2} + p \pi \frac{\partial^2 v'}{\partial \varphi^2}, \quad m v'' = a \frac{\partial^2 v}{\partial \varphi^2} - p \pi \frac{\partial^2 v'}{\partial \varphi^2}.$$

Hieraus folgt, dass die circularpolarisirenden Kraftcomponenten parallel der Wellenebene proportional mit π sind, d. i. mit dem Cosinus des Winkels der Wellennormale mit der magnetischen Hauptaxe, und dies entspricht der Vorstellung, dass bei beliebiger Lage der Wellenebene nur die Componente nach dieser Ebene, bei der Lage normal zur Hauptaxe aber die ganze Kraft zur Wirkung kommt.¹⁾

Wir werden diesen Fall demgemäss weiterhin ausschliesslich behandeln.

Ist der magnetisch-active Körper nicht vollkommen durchsichtig, sondern absorbirend, so werden dem entsprechende Componenten noch in die Hauptgleichungen (4) einzusetzen sein; es ist nämlich²⁾:

$$(9) \quad \begin{cases} -A_x^a = 0, & -A_y^a = c \left(\frac{\partial u'}{\partial y} - \frac{\partial v'}{\partial x} \right), & -A_z^a = c \left(\frac{\partial u'}{\partial z} - \frac{\partial w'}{\partial x} \right), \\ -B_x^a = c \left(\frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial y} \right), & -B_y^a = 0, & -B_z^a = c \left(\frac{\partial v'}{\partial z} - \frac{\partial w'}{\partial y} \right), \\ -C_x^a = c \left(\frac{\partial w'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial z} \right), & -C_y^a = c \left(\frac{\partial w'}{\partial y} - \frac{\partial v'}{\partial z} \right), & -C_z^a = 0, \end{cases}$$

woraus folgt:

$$(A^a) = c \Delta u', \quad (B^a) = c \Delta v', \quad (C^a) = c \Delta w'.$$

Man erhält so:

$$(10) \quad \begin{cases} m u'' = a \Delta u + c \Delta u' + p_1 \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v'}{\partial y^2} \right) + p \frac{\partial^2 v'}{\partial z^2} + (p_1 - p) \frac{\partial^2 w'}{\partial y \partial z} + \frac{\partial L}{\partial x}, \\ m v'' = a \Delta v + c \Delta v' - p_1 \left(\frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u'}{\partial y^2} \right) - p \frac{\partial^2 u'}{\partial z^2} - (p_1 - p) \frac{\partial^2 w'}{\partial x \partial z} + \frac{\partial L}{\partial y}, \\ m w'' = a \Delta w + c \Delta w' + (p_1 - p) \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial v'}{\partial x} - \frac{\partial u'}{\partial y} \right) + \frac{\partial L}{\partial z}, \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Ist u, v, w und demgemäss L von y unabhängig, so bestimmt sich L ebenso, als wenn die Absorption fehlte, und man erhält:

1) Bestätigt durch Messungen Verdet's Compt. rend. 39. p. 548. 1854.
2) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 106. 1884.

$$(10_a) \quad \begin{cases} mu'' = a \Delta u + c \Delta u' + p \frac{\partial^2 v'}{\partial z^2}, \\ mv'' = a \Delta v + c \Delta v' - p \Delta u', \\ mw'' = a \Delta w + c \Delta w' - p \frac{\partial^2 v'}{\partial x \partial z}, \\ \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \end{cases}$$

Von diesen Gleichungen ist die dritte wegen der vierten eine Folge der ersten.

Die einfachsten Resultate erhält man hieraus, wenn u, v, w die Coordinaten x und z nur in der Verbindung:

$$\varrho = \mu x + \pi z$$

enthalten. Dann kann man wieder setzen:

$$u = \pi r, \quad w = -\mu r,$$

und die Gleichungen (10_a) reduciren sich auf:

$$(10_b) \quad \begin{cases} mr'' = a \frac{\partial^2 r}{\partial \varrho^2} + c \frac{\partial^2 r'}{\partial \varrho^2} + p \pi \frac{\partial^2 v'}{\partial \varrho^2}, \\ mv'' = a \frac{\partial^2 v}{\partial \varrho^2} + c \frac{\partial^2 v'}{\partial \varrho^2} - p \pi \frac{\partial^2 r'}{\partial \varrho^2}. \end{cases}$$

Hieraus folgen zwei Wurzelsysteme:

$$(11) \quad \begin{cases} r_1 = +\tau v_1', & r_2 = -\tau v_2', \\ v_1 = -\tau r_1', & v_2 = +\tau r_2', \end{cases}$$

und für diese die Hauptgleichungen:

$$(12) \quad \begin{cases} mr_1'' = \left(a + p \frac{\pi}{\tau}\right) \frac{\partial^2 r_1}{\partial \varrho^2} + c \frac{\partial^2 r_1'}{\partial \varrho^2}, \\ mr_2'' = \left(a - p \frac{\pi}{\tau}\right) \frac{\partial^2 r_2}{\partial \varrho^2} - c \frac{\partial^2 r_2'}{\partial \varrho^2}. \end{cases}$$

Daraus ergibt sich, wenn man:

$$r_1 = R_1 \cos \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\varrho}{\omega_1} + \vartheta_1 \right) e^{-\frac{\pi_1 \varrho}{\tau \omega_1}},$$

$$r_2 = R_2 \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{\varrho}{\omega_2} + \vartheta_2 \right) e^{-\frac{\pi_2 \varrho}{\tau \omega_2}} \quad \text{setzt:}$$

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} m\omega_1^2 = \left(a + p \frac{\pi}{\tau}\right)(1 - \kappa_1^2) + \frac{2c\kappa_1}{\tau}, \\ 0 = 2\left(a + p \frac{\pi}{\tau}\right)\kappa_1 - \frac{c}{\tau}(1 - \kappa_1^2), \\ m\omega_2^2 = \left(a - p \frac{\pi}{\tau}\right)(1 - \kappa_2^2) + \frac{2c\kappa_2}{\tau}, \\ 0 = 2\left(a - p \frac{\pi}{\tau}\right)\kappa_2 - \frac{c}{\tau}(1 - \kappa_2^2). \end{array} \right.$$

Wir erhalten also zwei circular-polarisirte Wellen, welche verschieden stark absorbirt werden; die Grösse der Drehung der Polarisationsebene φ_2 variirt hier in complicirter Weise mit π , hat aber denselben Charakter wie bei durchsichtigen Medien.

Diese Formeln gelten u. a. für eine Welle, welche aus einem durchsichtigen Medium normal durch die Grenze in das absorbirende eintritt, und können daher den Ausgangspunkt bilden für die Behandlung der normalen Reflexion an der Oberfläche einer magnetisch-activen absorbirenden Substanz, d. h. eben jenes Falles, welchen Kundt¹⁾ benutzt hat, um die Fitzgerald'sche Theorie dieser Erscheinungen zu widerlegen.

Wir denken eine Grenzfläche, senkrecht zu dem Hauptschnitt, welcher als XZ -Ebene gewählt ist, an der activen Substanz angebracht, sodass ihre innere Normale ρ eine Richtung hat, deren Cosinus μ und π sind. Die Schwingungscomponenten der parallel $\rho = \mu x + \pi z$ auffallenden Welle rechnen wir, wie oben, parallel und normal zur XZ -Ebene und nennen sie r und v . Dabei mögen die Grössen, welche sich auf das durchsichtige, nicht active Medium beziehen, den Index $_0$ bekommen, die, welche sich auf das active absorbirende Medium beziehen, soweit sie für die beiden in demselben fortgepflanzten Wellen verschieden sind, mit den Indices $_1$ und $_2$ unterschieden werden.

Die Grenzbedingungen sind folgende:

1) die Gleichungen der Continuität:

$$(14) \quad \overline{u}_0 = \overline{u}, \quad \overline{v}_0 = \overline{v}, \quad \overline{w}_0 = \overline{w};$$

1) A. Kundt, Berl. Ber. l. c. p. 773; Wied. Ann. l. c. p. 242.

2) die Gleichung des Kirchhoff'schen Principes¹⁾:

$$(15) \quad \begin{cases} [(\overline{A_e} + \overline{X_e}) \overline{u'} + (\overline{B_e} + \overline{Y_e}) \overline{v'} + (\overline{C_e} + \overline{Z_e}) \overline{w'}]_0, \\ = [(\overline{A_e} + \overline{X_e}) \overline{u'} + (\overline{B_e} + \overline{Y_e}) \overline{v'} + (\overline{C_e} + \overline{Z_e}) \overline{w'}]. \end{cases}$$

Diese drücken wir nun in den Verschiebungskomponenten r und v aus, die in der Wellenebene liegen, und für welche gilt: $r = \pi u - \mu w$ und $u = \pi r$, $w = -\mu r$.

Wir erhalten dadurch sogleich aus (14):

$$(14_a) \quad \overline{r_0} = \overline{r}, \quad \overline{v_0} = \overline{v}.$$

Complicirter bestimmt sich die Bedingung (15). Dabei ist zunächst zu beachten, dass sowohl: $X_e = X_x \mu + X_z \pi$ u. s. f. ist, als $A_e = A_x \mu + A_z \pi$ u. s. f., dass weiter die $A_x \dots$ aus je drei Theilen bestehen, nämlich den für durchsichtige, den für absorbirende und den für active Substanzen gültigen Werthen, von denen die ersten die in (3), die zweiten die in (9), die letzten die in (2) gegebenen Werthe besitzen; endlich, dass zu den Werthen X_x und Z_x der hydrostatische Druck, dessen Werth (8) gibt, hinzuzufügen ist. Benutzt man alles dieses, so gelangt man zunächst zu:

$$(16) \quad \begin{cases} a_0 \left(\frac{\partial \overline{r_0}}{\partial \varphi} \overline{r_0'} + \frac{\partial \overline{v_0}}{\partial \varphi} \overline{v_0'} \right) = \left(a \frac{\partial \overline{r}}{\partial \varphi} + c \frac{\partial \overline{r'}}{\partial \varphi} + p \pi \frac{\partial \overline{v'}}{\partial \varphi} \right) \overline{r'} \\ + \left(a \frac{\partial \overline{v}}{\partial \varphi} + c \frac{\partial \overline{v'}}{\partial \varphi} - p \pi \frac{\partial \overline{r'}}{\partial \varphi} \right) \overline{v'}. \end{cases}$$

Setzt man hierin ferner links:

$$(17_a) \quad r_0 = r_e + r_r, \quad v_0 = v_e + v_r,$$

entsprechend der im durchsichtigen Medium liegenden einfallenden und reflectirten Welle, und beachtet man, dass für die Lichtwellen gilt:

$$(17_b) \quad \begin{cases} \frac{\partial u_e}{\partial \varphi} = -\frac{u_e'}{\omega_0}, & \frac{\partial v_e}{\partial \varphi} = -\frac{v_e'}{\omega_0}, \\ \frac{\partial u_r}{\partial \varphi} = +\frac{v_r'}{\omega_0}, & \frac{\partial v_r}{\partial \varphi} = +\frac{v_r'}{\omega_0}, \end{cases}$$

setzt man ebenso rechts:

$$(18_a) \quad r = r_1 + r_2, \quad v = v_1 + v_2,$$

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 901. 1883.

entsprechend der Doppelbrechung im circular-polarisirenden Medien, und beachtet, dass neben den Formeln (11) noch gilt:

$$(18_b) \left\{ \begin{aligned} r_1'' &= -\frac{1}{r^2} r_1, & r_2'' &= -\frac{1}{r^2} r_2, \\ \frac{\partial r_1}{\partial \varrho} &= -\frac{1}{\omega_0} \left(\frac{x_1 r_1}{r} + r_1' \right), & \frac{\partial r_2}{\partial \varrho} &= -\frac{1}{\omega_0} \left(\frac{x_2 r_2}{r} + r_2' \right), \end{aligned} \right.$$

und Analoges für die Grössen v_1 und v_2 , so erhält man nach einigen Rechnungen aus (16) folgende Form:

$$(19) \left\{ \begin{aligned} (\overline{r_e'^2} + \overline{v_e'^2}) - (\overline{r_r'^2} + \overline{v_r'^2}) &= (\overline{r_1'^2} + \overline{v_1'^2} + \overline{r_1' r_2'} + \overline{v_1' v_2'}) \frac{\sigma_1}{n_1} \\ &+ (\overline{r_2'^2} + \overline{v_2'^2} + \overline{r_1' r_2'} + \overline{v_1' v_2'}) \frac{\sigma_2}{n_2} \\ &- (\overline{r_1' v_2'} - \overline{r_2' v_1'}) \left(\frac{\delta_1}{n_1} + \frac{\delta_2}{n_2} \right), \end{aligned} \right.$$

$$(19_a) \left\{ \begin{aligned} \text{worin: } \frac{\sigma_1}{n_1} &= (a\tau + p\pi + c\kappa_1) \omega_0 / \omega_1 \tau a_0 \\ \frac{\sigma_2}{n_2} &= (a\tau - p\pi + c\kappa_2) \omega_0 / \omega_2 \tau a_0 \\ -\frac{\delta_1}{n_1} &= ((a\tau + p\pi)\kappa_1 - c) \omega_0 / \omega_1 \tau a_0 \\ -\frac{\delta_2}{n_2} &= ((a\tau - p\pi)\kappa_2 - c) \omega_0 / \omega_2 \tau a_0. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung tritt zu den Gleichungen der Continuität (14_a), die in denselben Bezeichnungen lauten:

$$(20) \quad \overline{r_e'} + \overline{r_r'} = \overline{r_1'} + \overline{r_2'}, \quad \overline{v_e'} + \overline{v_r'} = \overline{v_1'} + \overline{v_2'}.$$

Die Gleichung (19) ist zweiten Grades, wie bei allen analogen Problemen; indess fordert die Erfahrung, welche die Superposition mehrerer gleichzeitiger Schwingungsbewegungen zeigt, dass sie sich mit Hülfe von (20) auf lineare Form bringen lässt. Da wir sogleich auf das Problem des senkrechten Einfalltes ausgegangen sind, haben wir, statt wie im allgemeinen drei, nur zwei Gleichungen der Continuität, und (19) muss uns daher noch zwei Formeln liefern. Wir machen für sie den allgemeinen Ansatz:

$$\begin{aligned} \overline{r_e'} - \overline{r_r'} &= \overline{r_1'} \alpha + \overline{r_2'} \beta + \overline{v_1'} \gamma + \overline{v_2'} \delta \\ \overline{v_e'} - \overline{v_r'} &= \overline{v_1'} \alpha' + \overline{v_2'} \beta' + \overline{r_1'} \gamma' + \overline{r_2'} \delta' \end{aligned}$$

und bestimmen die Coëfficienten so, dass diese Formeln, mit (20) multiplicirt und danach addirt, die Gleichung (19) geben. Die Vergleichung ergibt:

$$\alpha = \alpha' = \frac{\sigma_1}{n_1}, \quad \beta = \beta' = \frac{\sigma_2}{n_2}, \quad \alpha + \beta = \alpha' + \beta' = \frac{\sigma_1}{n_1} + \frac{\sigma_2}{n_2},$$

$$\gamma + \gamma' = 0, \quad \delta + \delta' = 0, \quad \delta + \gamma' = -(\delta' + \gamma) = \frac{\delta_1}{n_1} + \frac{\delta_2}{n_2}.$$

Die sechs ersten Formeln bestimmen $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ unzweideutig, die letzten vier aber nicht ebenso $\gamma, \delta, \gamma', \delta'$; man erhält nur:

$$+ \gamma' = -\gamma = \frac{\delta_1}{n_1} + \xi, \quad -\delta' = +\delta = \frac{\delta_2}{n_2} - \xi,$$

wo ξ unbekannt bleibt. Indessen gibt die Vergleichung mit den Formeln für absorbirende, aber nicht active, sowie für circular-polarisirende, aber nicht absorbirende Medien, dass wir dies $\xi = 0$ setzen dürfen, und sonach gelangen wir schliesslich zu folgenden vier Grenzgleichungen:

$$(21) \quad \begin{cases} \overline{r_e} + \overline{r_r} = \overline{r_1} + \overline{r_2}, & \overline{v_e} + \overline{v_r} = \overline{v_1} + \overline{v_2}, \\ \overline{r_e} - \overline{r_r} = \overline{r_1} \frac{\sigma_1}{n_1} + \overline{r_2} \frac{\sigma_2}{n_2} - \overline{v_1} \frac{\delta_1}{n_1} + \overline{v_2} \frac{\delta_2}{n_2}, \\ \overline{v_e} - \overline{v_r} = \overline{v_1} \frac{\sigma_1}{n_1} + \overline{v_2} \frac{\sigma_2}{n_2} + \overline{r_1} \frac{\delta_1}{n_1} - \overline{r_2} \frac{\delta_2}{n_2}. \end{cases}$$

Sie sind in Bezug auf die Richtungen r und v völlig identisch, d. h. sie ändern bei einer Vertauschung von r mit v und v mit $-r$ ihre Form nicht, und sonach kann es keinen Unterschied machen, ob die Polarisationssebene des normal einfallenden Lichtes in die XZ -Ebene fällt oder einen Winkel mit ihr macht. Wir lassen demgemäss der Einfachheit halber das einfallende Licht in der XZ -Ebene schwingen und setzen:

$$(22) \quad \begin{cases} r_e = E_p \sin \frac{1}{\tau} \left(t - \frac{q}{\omega_0} \right), & v_e = 0, \\ r_r = R_p' \sin \frac{1}{\tau} \left(t + \frac{q}{\omega_0} \right) + R_p'' \cos \frac{1}{\tau} \left(t + \frac{q}{\omega_0} \right), \\ v_r = R_s' \sin \frac{1}{\tau} \left(t + \frac{q}{\omega_0} \right) + R_s'' \cos \frac{1}{\tau} \left(t + \frac{q}{\omega_0} \right), \end{cases}$$

$$(22) \quad \begin{cases} r_1 = \left(D_1' \cos \frac{1}{r} \left(t - \frac{q}{\omega_1} \right) - D_1'' \sin \frac{1}{r} \left(t - \frac{q}{\omega_1} \right) \right) e^{-\frac{n_1 q}{r \omega_1}}, \\ r_2 = \left(D_2' \sin \frac{1}{r} \left(t - \frac{q}{\omega_2} \right) + D_2'' \cos \frac{1}{r} \left(t - \frac{q}{\omega_2} \right) \right) e^{-\frac{n_2 q}{r \omega_2}}, \\ v_1 = -r r_1', \quad v_2 = +r r_2'. \end{cases}$$

Führt man dies ein, so erhält man folgende acht Gleichungen:

$$(23) \quad \begin{cases} E_p + R_p' = -D_1'' + D_2', & R_s' = D_1' - D_2'', \\ R_p'' = D_1' + D_2'', & R_s'' = D_1'' + D_2', \\ E_p - R_p' = -\frac{1}{n_1} (D_1' \delta_1 + D_1'' \sigma_1) + \frac{1}{n_2} (D_2' \sigma_2 - D_2'' \delta_2) \\ -R_p'' = \frac{1}{n_1} (D_1' \sigma_1 - D_1'' \delta_1) + \frac{1}{n_2} (D_2' \delta_2 + D_2'' \sigma_2) \\ -R_s' = \frac{1}{n_1} (D_1' \sigma_1 - D_1'' \delta_1) - \frac{1}{n_2} (D_2' \delta_2 + D_2'' \sigma_2) \\ -R_s'' = \frac{1}{n_1} (D_1' \delta_1 + D_1'' \sigma_1) + \frac{1}{n_2} (D_2' \sigma_2 - D_2'' \delta_2). \end{cases}$$

Sie ergeben die Resultate:

$$(24) \quad \begin{cases} R_p' = \frac{E_p}{2} \left[\frac{n_1^2 - (\sigma_1^2 + \delta_1^2)}{N_1} + \frac{n_2^2 - (\sigma_2^2 + \delta_2^2)}{N_2} \right], \\ R_p'' = -E_p \left[\frac{n_1 \delta_1}{N_1} + \frac{n_2 \delta_2}{N_2} \right], \\ R_s' = -E_p \left[\frac{n_1 \delta_1}{N_1} - \frac{n_2 \delta_2}{N_2} \right], \\ R_s'' = -\frac{E_p}{2} \left[\frac{n_1^2 - (\sigma_1^2 + \delta_1^2)}{N_1} - \frac{n_2^2 - (\sigma_2^2 + \delta_2^2)}{N_2} \right]. \end{cases}$$

Hierin ist gesetzt:

$$N_1 = (n_1 + \sigma_1)^2 + \delta_1^2, \quad N_2 = (n_2 + \sigma_2)^2 + \delta_2^2.$$

Die Werthe D bestimmen sich leicht aus den vier ersten Gleichungen (23), haben aber kein besonderes Interesse.

Eine Art Probe dieser Formeln erhält man, indem man die Absorption, d. h. c und x verschwinden lässt. Da hierdurch nach (13) $ar + p\pi = m\omega_1^2 r$, $ar - p\pi = m\omega_2^2 r$ wird und $\omega_0/\omega_1 = n_1$, $\omega_0/\omega_2 = n_2$ d. h. den Brechungscoefficienten der beiden Wellen ist, so folgt:

$$(25) \left\{ \begin{array}{l} \text{also:} \\ \sigma_1 = \sigma_2 = 1, \quad \delta_1 = \delta_2 = 0, \\ R_p' = E_p \frac{n_2 n_1 - 1}{(n_1 + 1)(n_2 + 1)}, \quad R_p'' = 0 \\ R_s' = 0, \quad R_s'' = E_p \frac{n_1 - n_2}{(n_1 + 1)(n_2 + 1)}. \end{array} \right.$$

und dies sind bis auf die Vorzeichen, die differiren müssen, weil hier R und E in gleicher, dort in entgegengesetzter Richtung gerechnet sind, die früheren Formeln.¹⁾ Ebenso gelangt man, wenn man die circular-polarisirenden Kräfte d. h. also p verschwinden lässt, zu den früher angegebenen Formeln für isotrope absorbirende Medien.²⁾

Die Gleichungen (24) ergeben, dass eine normal auffallende, linear-polarisirte Welle von einer magnetisch-activen absorbirenden Substanz elliptisch polarisirt reflectirt wird. Die grosse Axe dieser Ellipse ist dabei gegen die Einfallsebene um einen Winkel q_r gedreht, welcher gegeben ist durch:

$$(26) \quad \begin{aligned} \operatorname{tg} 2q_r &= \frac{2(R_s' R_p' + R_s'' R_p'')}{(R_p'^2 + R_p''^2) - (R_s'^2 + R_s''^2)}, \\ &= \frac{n_2 \delta_2 [n_1^2 - (\sigma_1^2 + \delta_1^2)] - n_1 \delta_1 [n_2^2 - (\sigma_2^2 + \delta_2^2)]}{[n_1^2 - (\sigma_1^2 + \delta_1^2)] [n_2^2 - (\sigma_2^2 + \delta_2^2)] + n_1 n_2 \delta_1 \delta_2} \end{aligned}$$

und dieser Winkel ist es, der bei den Versuchen von Hrn. Kerr und Kundt beobachtet worden ist.

Man bemerkt, dass nach (25) der Drehungswinkel q_r mit verschwindender Absorption selbst verschwindet, dass also die Absorption bei der beobachteten Erscheinung eine ganz besondere Rolle spielt. Wie sie wirkt, ist leicht zu übersehen. Bei absorbirenden Substanzen findet die Reflexion nicht allein in der Oberfläche statt, sondern es werden noch im Inneren Theile der Welle zurückgeworfen, je tiefer, um so weniger. Diese Theile durchschreiten also eine gewisse Schicht der absorbirenden Substanz zweimal. Wäre jene natürlich cir-

1) W. Voigt, Wied. Ann. 21. p. 533. 1884. Durch ein Versehen des Setzers in der zweiten Correctur ist dort in der Formel für R_p' der falsche Factor 2 stehen geblieben und das ganze folgende Formelsystem um zehn Zeilen zu tief gesetzt.

2) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 115 u. 119. 1884.

cular-polarisirend, so würde das reflectirte Licht trotzdem keine Drehung zeigen, weil, wie ich früher gezeigt habe¹⁾, in diesem Falle die rechts rotirende Welle, welche als links rotirende reflectirt wird, auf dem Rückwege den Gangunterschied gegen die ursprünglich links rotirende Welle einbüsst, welchen sie auf dem Hinwege gewonnen hatte, da die Geschwindigkeit der rechts rotirenden Welle in allen Richtungen constant ist, ebenso die der links rotirenden.

Anders bei magnetisch circular-polarisirenden Substanzen, denn bei ihnen hat die rechts rotirende Welle in jeder Richtung dieselbe Geschwindigkeit, wie die links rotirende in der entgegengesetzten. Demgemäss addirt sich der auf dem Hinweg und Rückweg gewonnene Gangunterschied. Dringen beide Wellen bis in dieselbe Tiefe ein, d. h. werden sie gleich stark absorbiert, oder ist das Medium vollkommen durchsichtig, aber durch eine zweite Fläche der ersten parallel begrenzt, sodass dort Reflexion eintritt, so wird hiernach das reflectirte Licht eine Drehung in demselben Sinne zeigen, wie das durchgegangene. Dies wird durch Hrn. Kundt's Beobachtungen an einer Glasplatte bestätigt.²⁾

Dringen die beiden Wellen hingegen ungleich tief in die magnetisch-active Substanz ein, und dies ist nach den Formeln (13) in Wirklichkeit stets der Fall, so kann im allgemeinen die bei der Reflexion erhaltene Drehung sowohl von gleicher als von entgegengesetzter Richtung sein, als die beim Durchgang stattfindende, und auch ganz verschwinden. Zur Entscheidung sind in jedem einzelnen Falle die Constanten des Mediums in (26) einzuführen.

Ich werde zeigen, dass dazu nur nöthig sind: die Werthe der beiden Brechungscoëfficienten für die Richtung ρ :

$$n_1 = \omega_0 / \omega_1 \text{ und } n_2 = \omega_0 / \omega_2$$

und einer der Absorptionsindices α , denn der andere bestimmt sich aus diesen drei Grössen.

Aus (13) folgt nämlich:

1) W. Voigt, Wied. Ann. 22. p. 245. 1884.

2) A. Kundt, Berl. Ber. l. c. p. 778. Wied. Ann. l. c. p. 247.

$$(27) \left\{ \begin{array}{l} m \omega_1^2 = \frac{c(1 + \kappa_1^2)^2}{2r \kappa_1}, \quad m \omega_2^2 = \frac{c(1 + \kappa_2^2)^2}{2r \kappa_2}, \\ \text{also:} \quad \frac{n_2^2(1 + \kappa_2^2)^2}{\kappa_2} = \frac{n_1^2(1 + \kappa_1^2)^2}{\kappa_1}, \end{array} \right.$$

was die gemachte Behauptung bestätigt. In diesen Grössen bestimmt sich dann leicht:

$$\sigma_1 = \frac{1}{(1 + \kappa_1^2)}, \quad \sigma_2 = \frac{1}{(1 + \kappa_2^2)},$$

$$\delta_1 = \frac{\kappa_1}{(1 + \kappa_1^2)}, \quad \delta_2 = \frac{\kappa_2}{(1 + \kappa_2^2)},$$

Werthe, die mit den bei gewöhnlichen absorbirenden Medien eingeführten σ_0 und δ_0 übereinstimmen.¹⁾

Durch diese Grössen drücken sich aber die Componenten sowie der Drehungswinkel des reflectirten Lichtes vollständig aus; es ist somit möglich, sie zu berechnen, wenn man n_1 und κ_1 und eines der κ kennt.

Leider liegen keine vollständigen Bestimmungen vor, welche diese Berechnung von q_r behufs einer Vergleichung mit den von Hrn Kundt beobachteten Werthen gestatten. Hr. Kundt gibt zwar einen Werth für $n_2 - n_1 = 0,1 \text{ an}^2)$, der aus der Beobachtung der Drehung beim Durchgang durch eine Eisenschicht gewonnen ist, aber er ist bei anderer Anordnung des Apparates, und demnach anderer Intensität des electromagnetischen Feldes gefunden, als die Werthe, welche sich auf die Reflexion beziehen.

Ferner fehlen absolute Werthe für ein n und ein κ , welche der galvanisch niedergeschlagenen Eisenschicht entsprechen. Um also zu zeigen, dass meine Formeln wirklich den beobachteten Sinn der Drehung ergeben, muss ich Werthe für diese Grössen aus anderen Beobachtungen wählen. Ich nehme für n_1 und κ_1 den Werth, den ich aus Jamin's Beobachtungen an einem massiven Stahlspiegel berechnet habe³⁾, nämlich (abgerundet):

$$n_1 = 2,0 \quad \kappa_1 = 1,6.$$

Dann folgt $n_2 = 2,1$ und aus (27):

$$\kappa_2 = 1,51.$$

1) Vgl. Wied. Ann. 23. p. 120. 1884.

2) A. Kundt, Berl. Ber. l. c. p. 770. Wied. Ann. l. c. p. 238.

3) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 128. 1884.

Die Berechnung nach (26) gibt eine negative Drehung (rechts herum) von ungefähr 30'. Da n_1 der Brechungscoefficient der links rotirenden Welle kleiner als n_2 , d. i. dem der rechts rotirenden Welle ist, so folgt, dass $\omega_1 > \omega_2$, und demnach die Drehung im durchgehenden Licht links d. h. positiv ist. Das Vorzeichen beider Drehungen ist also entgegengesetzt, genau wie Hr. Kundt beobachtet hat; auch die Grössenordnung des Drehungswinkels stimmt so vollständig mit den beobachteten 40—60', als kaum zu erwarten war.

Für schiefen Einfall werden die Formeln äusserst complicirt; vielleicht komme ich noch einmal auf dieses allgemeinere Problem zurück.

Die Ausdehnung der obigen Betrachtungen auf krystallinische Medien erfordert durchaus keine neuen Rechnungen, weil der Fall der natürlichen elliptischen Polarisation in krystallinischen Medien bereits gelöst ist.¹⁾ Für jenen waren Kräfte angenommen, welche (wenn man die an die Spitze dieser Abhandlung (p. 496) gestellte Beschränkung hinsichtlich der Werthe (A), (B), (C) beibehält) in den beiden Gleichungen für die Schwingungscomponenten u_1 und v_1 in jeder Wellenebene die Formen hatten $p(\partial^3 v_1 / \partial t \partial \rho^2)$ und $-p(\partial^3 u_1 / \partial t \partial \rho^2)$, wo p für alle Richtungen denselben Werth hatte. Für die magnetisch-activen Substanzen tritt einfach $p \cdot \pi$ an die Stelle von p , wo π den Cosinus des Winkels zwischen Wellennormale und magnetischer Axe bezeichnet. Es bleiben demnach bis auf den absoluten Werth der Geschwindigkeiten in den verschiedenen Richtungen alle früher für natürliche elliptische Polarisation geschlossenen Resultate für die künstliche (electromagnetische) vollständig gültig.

Danach gilt für magnetisch-active Krystalle also Folgendes:

1) in jeder Richtung werden zwei elliptisch polarisirte Wellen mit entgegengesetzter Rotationsrichtung und verschiedener Geschwindigkeit fortgepflanzt;

2) ihre Bahnellipsen liegen mit ihren Axen parallel denjenigen Richtungen, in welche, wenn die electromagnetische

1) W. Voigt, Wied. Ann. 19. p. 893. 1883.

Wirkung verschwindet, die Schwingungsrichtungen der beiden linear-polarisirten Wellen fallen;

3) die Bahnellipsen sind ähnlich und liegen gegeneinander um 90° gedreht;

4) in der Richtung der optischen Axen findet circulare Polarisation statt.

Diese Resultate, welche für natürlich elliptisch-polarisirende Krystalle als vollständig der Beobachtung entsprechend nachgewiesen sind — für zweiaxige durch eine Arbeit von Mach und Merten¹⁾, die mir bei der Veröffentlichung der Theorie unbekannt war — sind für magnetisch-active noch nicht vollständig der Prüfung unterworfen. Bis jetzt ist bloß das Resultat Faraday's²⁾ bekannt, dass magnetisch-active Krystalle nur in Richtungen, welche den optischen Axen nahe liegen, merklich drehen; was mit dem oben Auseinandergesetzten übereinstimmt.

Göttingen, 20. Aug. 1884.

IX. Bemerkung zu Hrn. W. Voigt's Abhandlung:
„Theorie der absorbirenden isotropen Medien,
insbesondere Theorie der optischen Eigenschaften
der Metalle“³⁾; von A. Wüllner.

Auf p. 143 der oben erwähnten Abhandlung bespricht Hr. Voigt auch die Jamin'schen Messungen über die Reflexion der verschiedenen Farben an Metallen. Betreffs der Azimute ψ_2 sagt er dabei in einer Anmerkung:

„Ich halte die von Jamin angegebenen Winkel für die nach zweimaliger Reflexion erhaltenen Azimute ψ_2 , wie auch Eisenlohr, Wied. Ann. 1. p. 202. Anm. 1877, Mousson,

1) E. Mach u. J. Merten, Pogg. Ann. 156. p. 639. 1875.

2) Faraday, Exp. Res. ser. 19. 1846. (Wüllner, Physik. 4. p. 860. 1875.)

3) W. Voigt, Wied. Ann. 23. p. 104. 1884.

Physik. 2. p. 540. 1872 im Gegensatz zu Wüllner, Physik. 2. p. 484. 1875.“

Ich habe an der angeführten Stelle und ebenso in dem zweiten Bande der vierten Auflage meiner Physik (1889) p. 553 diese Winkel als die aus den Beobachtungen des Hrn. Jamin sich ergebenden Hauptazimute B angeführt. Ich glaube, dass über die Bedeutung dieser Winkel am besten Hr. Jamin selbst entscheiden kann; derselbe erklärt sie ausdrücklich als die Hauptazimute. In seinem Cours de physique (Ausgabe 1866) 3. p. 693, bespricht Hr. Jamin eben dieselben Messungen und gibt in einer Tabelle unter anderen die von Hrn. Voigt als $\overline{\varphi}$ und $\overline{\psi}_2$ bezeichneten Winkel unter der Bezeichnung J und β . Ueber der Tabelle steht: „On voit que pour calculer les conditions de la réflexion sur les métaux, il faut deux constantes: l'angle J et l'angle β dont la tangente est égale à A'/A sous l'incidence J .“

Ueber die Bedeutung von A' und A ist p. 691 gesagt: En effet, pour une réflexion, les amplitudes réfléchies sont $A' \sin \alpha$, $A \cos \alpha$; pour deux, elles deviennent $A'^2 \sin \alpha$, $A^2 \cos \alpha$ et ainsi de suite jusqu'à n réflexions; l'azimut de polarisation serait alors:

$$\operatorname{tg} \beta_n = \pm \left(\frac{A'}{A} \right)^n \operatorname{tg} \alpha.$$

Ausserdem heisst es noch p. 692, wo Hr. Jamin die Cauchy'schen Formeln mittheilt: „Sous l'angle J de polarisation, les variables u , U prennent les valeurs particulières:

$$n = 2\beta, \quad U = \sin J \operatorname{tg} J,$$

β étant l'azimut de polarisation rétablie, quand on a détruit la différence de marche et que le rayon incident est polarisé à 45 degrés.